RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURUNTERSUCHUNG UND SCHWINGUNGSSPEKTREN DES ZINKHEXAJODATOPLUMBAT (IV) - HEXAHYDRATS

$Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Stefan Zloczysti

aus Breslau

1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546521_0072

RÖNTGENOGRAPHISCHE STRUKTURUNTERSUCHUNG UND SCHWINGUNGSSPEKTREN DES ZINKHEXAJODATOPLUMBAT (IV) - HEXAHYDRATS

$Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Stefan Zloczysti

aus Breslau

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Frydrych
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hartl

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 1974
Tag der Promotion:

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn. Prof. Dr. R. Frydrych angefertigt.

Während meiner Arbeiten an dieser Dissertation ist mir mancherlei Hilfe und Unterstützung zuteil geworden. Meinen herzlichen Dank möchte ich daher aussprechen:

Herrn Prof. Dr. R. Frydrych für die Stellung des Themas und die vielen Diskussionen und Anregungen, die den Rahmen und Inhalt dieser Arbeit wesentlich beeinflußt haben.

Herrn Prof. Dr. H. Hartl für seine stete Bereitschaft, beim Fortgang der Strukturaufklärung mitzuwirken.

Frau Prof. Dr. I. Pernoll und Herrn Dr. W.-D. Hunnius für ihre Hilfe bei der Anfertigung und Auswertung der Schwingungsspektren.

Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie der FU Berlin für die Gewährung von Meßzeit am Einkristalldiffraktometer sowie für einige Rechenprogramme.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der FU Berlin, ZEDAT, für die prompte Erledigung der vielen umfangreichen Rechenläufe.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn. Prof. Dr. R. Frydrych angefertigt.

Während meiner Arbeiten an dieser Dissertation ist mir mancherlei Hilfe und Unterstützung zuteil geworden. Meinen herzlichen Dank möchte ich daher aussprechen:

Herrn Prof. Dr. R. Frydrych für die Stellung des Themas und die vielen Diskussionen und Anregungen, die den Rahmen und Inhalt dieser Arbeit wesentlich beeinflußt haben.

Herrn Prof. Dr. H. Hartl für seine stete Bereitschaft, beim Fortgang der Strukturaufklärung mitzuwirken.

Frau Prof. Dr. I. Pernoll und Herrn Dr. W.-D. Hunnius für ihre Hilfe bei der Anfertigung und Auswertung der Schwingungsspektren.

Den Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie der FU Berlin für die Gewährung von Meßzeit am Einkristalldiffraktometer sowie für einige Rechenprogramme.

Den Mitarbeitern des Rechenzentrums der FU Berlin, ZEDAT, für die prompte Erledigung der vielen umfangreichen Rechenläufe.

INHALT

1. Einleitung 1

2. Darstellung der Einkristalle 4

3. Einkristalluntersuchungen an $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ 9
   - 3.1. Ermittlung der Zellparameter 9
   - 3.2. Messung der Reflexintensitäten 11
   - 3.3. Absorptionskorrektur 14

4. Auswertung der Meßdaten 16
   - 4.1. Pattersonsynthese und Strukturbestimmung 16
   - 4.2. F-Test und R-Test 25
   - 4.3. Beschreibung des Strukturmodells 29

5. Schwingungsspektren 35
   - 5.1. Beschreibung der IR- und Ramanspektren 35
   - 5.2. Diskussion der Banden 43

6. Diskussion der Ergebnisse 45
   - 6.1. Bindungsabstände und Temperaturfaktoren 45
   - 6.2. Vergleich mit anderen Jodat- und Hydratstrukturen 49

7. Zellparameter von $Mg[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ 52

8. Zusammenfassung 54

9. Tabellenanhang 55

10. Literaturverzeichnis 75

1. Einleitung

Die Halogenidionen Chlorid, Bromid und Jodid gehören zu den klassischen ionischen Liganden in der Komplexchemie. Mit Blei(IV) bilden sich Hexahalogenokomplexe des Typs $[PbX_6]^{2-}$, wobei die entsprechenden Bromo- und Jodoverbindungen nicht existent sind, weil infolge von Redoxreaktionen Blei(II) und freies Halogen gebildet werden (1). Lediglich in Lösung konnte bisher ein Hexabromoplumbat(IV) beobachtet werden (2). Dagegen sind Hexahalogenatkomplexe des Chlorats und Bromats bis heute nicht dargestellt worden, während in der Literatur von einigen Jodatokomplexen mit vierwertigen Zentralionen berichtet wird. Schon 1899 gelang A. Berg die Darstellung einiger komplexer Hexajodatomanganate(IV) (3), später veröffentlichten andere Autoren Arbeiten über Hexajodatostannate(IV) (4), Hexajodatotitanate(IV) (5), Hexajodatoplumbate(IV) (6) und Hexajodatozirkonate(IV) (7,8). In neuerer Zeit konnte R. Frydrych (9) mit seinen Arbeiten zeigen, daß alle diese Verbindungen Vertreter einer Klasse von Komplexen der allgemeinen Formulierung $M^{I}_2[M^{IV}(JO_3)_6]$ bzw. $M^{II}[M^{IV}(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ sind. Dabei steht M^{I} für fast alle einwertigen anorganischen Kationen, M^{IV} für Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Mn und Pt, während M^{II} zur Zeit Cu, Cd, Pb, Zn, die Erdalkalimetalle (9,10) und Hg (11) symbolisiert. Röntgenographische Pulveraufnahmen und Versuche zur isomorphen Mischbarkeit haben ergeben, daß die Komplexverbindungen des Typs $M^{I}_2[M^{IV}(JO_3)_6]$ für $M^{I} = NH_4$, K, Rb, Cs sämtlich isomorph mischbar sind (9,12). Ihre Kristallstruktur konnte kürzlich von F. Schellhaas am Beispiel des $K_2[Ge(JO_3)_6]$ aufgeklärt werden (13).

In der vorliegenden Arbeit soll die Kristallstruktur eines komplexen Hexajodatometallates(IV) vom Typ $M^{II}[M^{IV}(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ untersucht und aufgeklärt werden. Von den allgemein schlecht kristallisierenden Vertretern dieses Typs wurde das Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat, $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$, gewählt, da auf Grund zahlreicher Vorversuche bei diesem Salz am ehesten damit gerechnet werden konnte, geeignete Einkristalle darstellen zu können. Beim Vergleich der Röntgendiffraktogramme von $K_2[Pb(JO_3)_6]$ mit $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ und dem

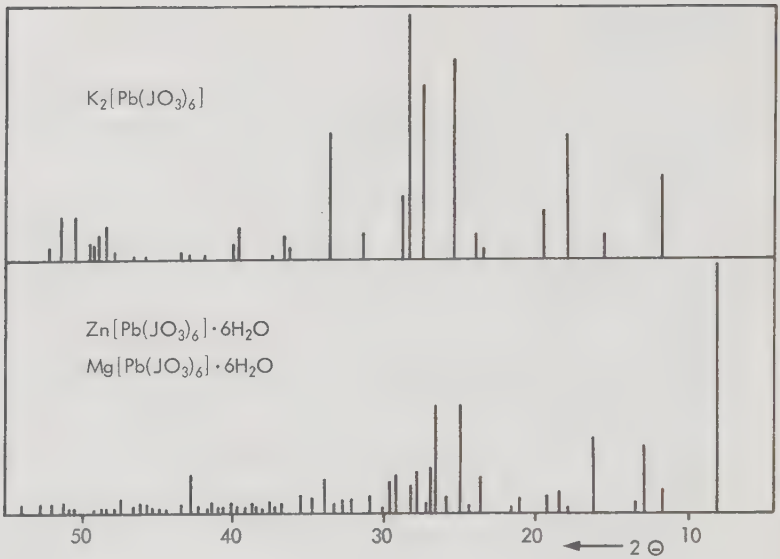


Abb. 1 Diffraktometeraufnahmen

isomorphen $Mg[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ (Abb. 1) fällt auf, daß die Diffraktogramme des Magnesium- und Zinksalzes wesentlich linienreicher sind. Mit dieser Arbeit soll daher auch geklärt werden, ob das Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat wie die von F. Schellhaas untersuchten isomorphen Hexajodatometallate(IV) ebenfalls zur Gruppe der Koordinationspolymeren zu zählen ist, oder ob hier, möglicherweise durch das Kristallwasser bedingt, diskrete Komplexanionen der Form $[Pb(JO_3)_6]^{2-}$ vorliegen. Diese Komplexanionen konnten in Lösung durch die Wanderungsrichtung im elektrischen Feld nachgewiesen werden (14). Schließlich soll die vorliegende Strukturaufklärung Aussagen über die kristallchemische Umgebung der Wassermoleküle ermöglichen. Im Jahre 1936 konnten S. H. Yü und C. A. Beevers (15) bei der Kristallstrukturaufklärung des $Zn(BrO_3)_2\cdot 6H_2O$ feststellen, daß die sechs Wassermoleküle oktaedrisch um das Zinkion angeordnet sind, wie es durch die Formulierung $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ zum

Ausdruck kommt. D. Weigel (16) konnte dieses Ergebnis auf die Hexahydrate der Chlorate und Bromate des Mg, Zn, Cu und Co erweitern, und in der kürzlich veröffentlichten Kristallstrukturaufklärung des $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ wird ebenfalls von einer oktaedrischen Anordnung der sechs Wassermoleküle um das Magnesiumion berichtet (17). Die vorliegende Arbeit soll Aufschluß darüber erbringen, ob im $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ und im isomorphen $Mg[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ ebenfalls eine solche oktaedrische Anordnung des Kristallwassers um die zweiwertigen Kationen auftritt.

2. Darstellung der Einkristalle

Zur Darstellung von Einkristallen des $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ wurde zunächst nach der von R. Frydrych (18) angegebenen Vorschrift verfahren. Danach wird eine Lösung von Hexajodatoblei(IV)-säure mit der stöchiometrischen Menge einer essigsauren Zinknitratlösung versetzt. Das Zinkhexajodatoplumbat(IV) fällt spontan als amorpher gelber Niederschlag aus, der in wenigen Tagen zum großen Teil kristallisiert. Durch mehrfaches Aufwirbeln mit halbkonz. Essigsäure und anschließendem Dekantieren können die amorphen Anteile von den kristallinen abgetrennt werden. Die nach dieser Vorschrift zugänglichen Kristalle sind für röntgenographische Einkristalluntersuchungen unbrauchbar, weil sie stark verwachsen und verunreinigt sind. Die schwerlöslichen Hexajodatoplumbate(IV) lassen sich nicht unzersetzt in Lösung bringen, deshalb ist ein Umkristallisieren nicht möglich. Unter dem Mikroskop werden zwar auch Kristallindividuen beobachtet, die für eine Strukturaufklärung geeignet erscheinen, jedoch mit einer Größe von ca. 0.01 mm zu klein für Einkristallaufnahmen sind. Versuche mit längeren Kristallisationszeiten bis zu vier Wochen führten nicht zur Vergrößerung dieser Kristallite, sondern zur Zersetzung durch Hydrolyse des Hexajodatoplumbats(IV) zu Bleidioxid und durch Reduktion zum Blei(II). Durch systematisches Variieren des Eisessig-Wasser-Verhältnisses der Mutterlauge wurde ermittelt, daß die hydrolytische Zersetzung unterbleibt, wenn die Lösung mindestens halbkonzentriert an Essigsäure ist.

Die Reduktion des Hexajodatoplumbats(IV) in essigsaurer Lösung zu Blei(II) verläuft bei Raumtemperatur nur sehr langsam, wobei im System Zinkhexajodatoplumbat(IV) in Eisessig/Wasser als Reaktionsprodukte CO_2, Blei(II)- und Zinkjodat entstehen. Die Beständigkeit der Hexajodatoplumbate(IV) wird durch ihre Schwerlöslichkeit begünstigt, wie aus den Redoxpotentialen abgelesen werden kann. Bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode bei 25° C beträgt das Normalpotential für den Übergang Pb^{2+}/Pb^{4+} +1.80 Volt. Fällt jedoch das Blei(IV) schwerlöslich als Bleidioxid aus, so erniedrigt sich dieses Potential auf +1.45 Volt (19). Bei Temperaturerhöhung wächst die Reduktionsgeschwindigkeit ebenso wie mit steigender Acetatkonzentration (20). Zum Mechanismus

der Redoxreaktion zwischen Blei(IV) und Essigsäure wird sowohl ein ionischer Ablauf vorgeschlagen (21) als auch die folgende radikalische Formulierung (22):

$$Pb(OCOCH_3)_4 + CH_3COOH \longrightarrow Pb(OCOCH_3)_3\cdot + \cdot CH_2COOH + CH_3COOH$$

$$Pb(OCOCH_3)_3\cdot + CH_3COOH \longrightarrow Pb(OCOCH_3)_2 + \cdot CH_2COOH + CH_3COOH$$

$$\cdot CH_2COOH \longrightarrow CO_2 + \cdot CH_3$$

Die Autoren konnten Äthan als Dimerisierungsprodukt der Methylradikale nachweisen. Auch die photolytische Zersetzung von Blei(IV)-acatat liefert CO_2 und Äthan (23). Bei den Darstellungsversuchen von Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat-Einkristallen konnte ebenfalls eine gewisse Lichtempfindlichkeit der amorphen Anteile in der Mutterlauge festgestellt werden.

Um die Resultate bei der Kristalldarstellung zu verbessern, wurden in Reihenversuchen die folgenden Parameter systematisch variiert: Konzentration der Reaktionspartner, Versuchstemperatur und das Eisessig/Wasser-Verhältnis der Mutterlauge im Rahmen der vorstehend genannten Einschränkung. Zusätzlich wurde versucht, die häufig zu beobachtenden Verwachsungen der Kristalle zu vermeiden. Wegen der für die Hexajodatoplumbate(IV) typischen Eigenschaft, spontan amorph auszufallen, bilden sich die Kristallkeime in einer konzentrierten Umgebung von amorphem Niederschlag, der offenbar Verwachsungen begünstigt. Daher wurde bei einigen Proben der Versuch unternommen, durch ständiges Rühren des Gemisches die Kristallisation in einer Aufschlämmung vorzunehmen. Damit wurden zwar Verwachsungen fast völlig vermieden, jedoch kristallisierten die Proben schon teilweise innerhalb einer Stunde in Form von sehr kleinen Kugelkristallen. Zusätzlich wird die reduktive Zersetzung des Blei(IV) durch das Rühren beschleunigt. Schon nach 48 Stunden waren einige Proben fast völlig reduziert. Andere Züchtungsversuche wurden in Kristallisierschalen (Durchmesser ca. 14 cm) vorgenommen. Da der amorphe Niederschlag auf der großen Bodenfläche der Schale nur eine relativ dünne Schicht bildet, sollte hier ein weitgehend ungestörtes Wachstum möglich sein. Auch bei diesen Proben wurden schon bald gut ausgebildete kleine Kristalle beobachtet, die jedoch nach wenigen Tagen durch Reduktion angegriffen waren.

Offenbar ist die Reduktionsgeschwindigkeit des Blei(IV) zum Blei(II) im vorliegenden System abhängig von der Größe der Grenzfläche zwischen Niederschlag und Mutterlauge. Dieser Vermutung folgend wurden die nächsten Versuche in Standzylindern durchgeführt, die eine besonders kleine Grenzfläche ermöglichen. Zwar waren die resultierenden Kristalle wieder stark verwachsen, aber die reduktive Zersetzung konnte bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Niederschlag und Lösung beobachtet werden. Für die Kristallzüchtung von Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat ist auch diese Methode ungeeignet, weil die Kristallisationsgeschwindigkeit dieses Komplexsalzes zu groß ist und daher Störungen durch Verwachsen nicht vermieden werden können. Das mit dem Zinksalz isomorphe Magnesiumhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat kristallisiert wesentlich langsamer (9), sodaß sich im amorphen Niederschlag nur wenige Keime bilden, die wegen der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit sehr langsam und regelmäßig wachsen. Nach ca. vier Monaten hatten sich recht große Sphärolithe gebildet, aus denen einzelne Kristalle herausgebrochen und für Einkristallaufnahmen herangezogen werden konnten. Charakteristisch für diesen Züchtungsversuch war die heterogene Beschaffenheit des Niederschlags. Am Boden des Standzylinders befand sich überwiegend amorphes gelbes Magnesiumhexajodatoplumbat(IV) mit sichtbaren Kristallisationskeimen, darüber weißes Blei(II)- und Magnesiumjodat. Diese durch anfängliche Reduktion entstandenen Jodate "schützten" offenbar auch über den langen Zeitraum von mehreren Monaten die Probe vor völliger reduktiver Zersetzung.

Wie schon beschrieben, ist es eine chemische Besonderheit der Hexajodatoplumbate(IV), daß sie spontan ausgefällt werden, wenn zur klaren Hexajodatobleisäurelösung eine Salzlösung hinzugefügt wird. Bei Konzentrationsänderungen der Reaktionspartner, Blei(IV)-acetat in Eisessig, Jodsäure in Wasser und Zinknitrat in Eisessig/Wasser oder durch Temperaturänderung ist es daher nicht möglich, die amorphe Phase zu umgehen und das kristalline Produkt direkt aus der Lösung zu erhalten. Lediglich die Hexajodatogermanate(IV) können direkt aus der Lösung dargestellt werden (9,12). Durch Änderung der Konzentrationen sollte daher untersucht werden, welchen Einfluß diese auf die Kristallisationsbedingungen nehmen. Dabei konnte festgestellt werden, daß

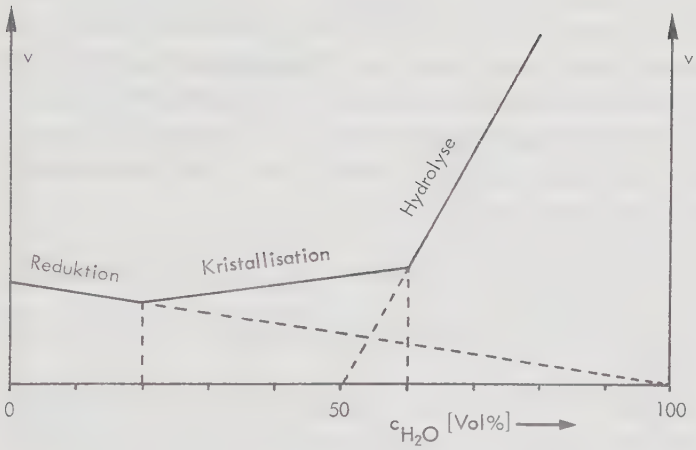


Abb. 2 Schematisch dargestellte Abhängigkeit der Reduktions-, Kristallisations- und Hydrolysegeschwindigkeit (v) vom Wassergehalt der Mutterlauge.

die Kristallisationsgeschwindigkeit mit steigender Essigsäurekonzentration abnimmt. Besteht die Mutterlauge aus reinem Eisessig, so verbleibt das Produkt wochenlang in amorphem Zustand, lediglich teilweise Reduktion ist festzustellen. Auch in einer Lösung, bestehend aus einem Teil Wasser und vier Teilen Eisessig, findet überwiegend Reduktion statt. Steigert man den Anteil des Wassers in der Mutterlauge bis auf sechzig Volumenprozent, so nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit zu, während die reduktive Zersetzung zurückgedrängt wird. Störungen durch Hydrolyse treten erst auf, wenn der Anteil des Wassers in der Lösung überwiegt. Die Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung dieser Ergebnisse. Danach liegt das Optimum für Einkristalldarstellungen von $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ bei einer Mutterlauge, die Eisessig und Wasser zu gleichen Teilen enthält, weil dann die Geschwindigkeit der Reduktion deutlich geringer ist als die der Kristallisation und hydrolytische Zersetzung unterbleibt. Diese Aussagen gelten für Raumtemperatur, weil besonders die Kristallisationsgeschwindigkeit stark temperaturabhängig ist. Schon bei Temperaturerniedrigung um ca. 20 Grad überwiegt die Reduktion. Selbst

nach monatelangem Stehen im Kühlschrank (ca. 5° C) verblieb die Hauptmenge der Substanz amorph. Der Einfluß von Temperaturerhöhungen auf die Kristallisationsbedingungen konnte wegen Zersetzung der Proben nicht untersucht werden. Bei einer Versuchstemperatur von ca. sechzig Grad Celsius wird schon nach eintägigem Stehen Jodabscheidung beobachtet, die auf einer Redoxreaktion zwischen Essigsäure und Jodat beruht, gemäß der folgenden formalen Reaktionsgleichung:

$$2JO_3^- + 10\,CH_3COO^- + 12\,H^+ \longrightarrow J_2 + 10\,CO_2 + 6\,H_2O + 5\,C_2H_6$$

Die zu den Messungen verwendeten Kristalle wurden nach folgender Vorschrift dargestellt:

2.2 g (bzw. 2.4 g des handelsüblichen essigsäurefeuchten Produkts) Blei(IV)-acetat (0.005 Mol) werden in der Wärme in 40 ml Eisessig gelöst und unter stetigem Rühren in eine Lösung von 5.3 g HJO_3 (0.03 Mol) in 60 ml Wasser eingetragen. Nach kurzzeitigem Rühren entsteht eine klare, gelbe Lösung von Hexajodatoblei(IV)-säure. 1.3 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.005 Mol) werden in 60 ml Eisessig und 40 ml Wasser gelöst und mit der Hexajodatobleisäurelösung versetzt, dabei fällt das amorphe Produkt aus. Die Probe wird verschlossen und bei Raumtemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Nach dreitägigem Stehen werden die amorphen Anteile durch mehrfaches Aufwirbeln mit halbkonz. Essigsäure und anschließendem Dekantieren von den Kristallen abgetrennt. Das Produkt wird abgesaugt, mit halbkonz. Essigsäure, Methanol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Hauptmenge des kristallinen Produkts ist verwachsen, aber unter dem Mikroskop werden auch Kristalle beobachtet, die für Einkristalluntersuchungen sehr gut geeignet sind. Die Ausbeute an kristallinem $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ beträgt ca. 70 %.

3. Einkristalluntersuchungen an $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$

3.1. Ermittlung der Zellparameter

Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat kristallisiert in Form von blaßgelben Säulen. Zur Ermittlung der Zellparameter wurden von verschiedenen Kristallen, die so auf dem Goniometerkopf justiert waren, daß die Säulenachse parallel zur Drehachse verlief, Präcessions-, Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen angefertigt (Kameras der Fa. STOE). Für alle Röntgenmessungen wurde MoKa-Strahlung mit einem Zr-Filter verwendet, weil die hohe Absorption der Substanz dies erfordert. Die linearen Absorptionskoeffizienten betragen für Kupferstrahlung: $\mu = 873.5\,cm^{-1}$ und für Molybdän: $\mu = 178.4\,cm^{-1}$. Die Auswertung der Filmaufnahmen ergab, daß die Substanz im triklinen System kristallisiert.

Zur Berechnung der Beugungswinkel Θ wurde ein Rechenprogramm erstellt, das bei vorgegebenen Zellparametern die Θ-Werte berechnet. Für den allgemeinen Fall des triklinen Kristallsystems ergeben sich die $\sin^2\Theta$-Werte durch die folgende Beziehung (24):

$$4\sin^2\Theta = (ha^* + kb^* + lc^*)^2 + ha^*[2(\cos\gamma^* - 1)kb^* + 2(\cos\beta^* - 1)lc^*] + 2(\cos\alpha^* - 1)kb^*lc^*$$

In diesem Ausdruck stehen a^*, b^*, c^* für die mit der Röntgenwellenlänge normierten, dimensionslosen reziproken Gitterkonstanten, α^*, β^*, γ^* für die Winkel des reziproken Gitters, und h, k, l sind die Millerschen Indizes. Das Programm "Bragg" (25) ist in der Sprache FORTRAN abgefasst und dient zur Ermittlung von $\sin^2\Theta$-, 4Θ-, 2Θ- und d-Werten. Diese Berechnungen können gesondert für alle vierzehn Bravais-Gittertypen durchgeführt werden. Das Programm gestattet die Bearbeitung von mehreren Substanzen in einem Rechenlauf. Die Eingabe erfolgt mit zwei Datenkarten für jede Substanz, die erste Karte enthält Steuergrößen für das Kristallsystem, den Bravais-Gittertyp, den maximalen Beugungswinkel und die im Programm abgespeicherten Röntgenwellenlängen und mit der zweiten Karte werden die Zellparameter eingegeben. Das Programm berechnet zunächst die normierten reziproken Gitterkonstanten und ermittelt mit Hilfe des eingegebenen maximalen Beugungswinkels die Grenzen der hkl-Erzeugung. Dann werden alle $\sin^2\Theta$-Werte innerhalb dieser

Grenzen berechnet, wobei nur solche hkl-Kombinationen verwendet werden, die für den jeweiligen Bravais-Gittertyp zulässig sind. Die Ausgabe der Daten erfolgt sortiert nach steigenden Beugungswinkeln. Für jeden Reflex werden die laufende Nummer, hkl, $\sin^2\Theta$, 4Θ, 2Θ und d ausgedruckt. Zusätzlich werden im rhomboedrischen System die Indizes der hexagonalen Aufstellung mitausgegeben.

Zur Überprüfung und Verbesserung der aus den Einkristallaufnahmen erhaltenen Zellparameter wurden Guinier-Aufnahmen mit $CuK\alpha_1$-Strahlung und Silicium als Eichsubstanz ($a = 5.4305$ Å) angefertigt und deren Beugungswinkel mit den Werten verglichen, die durch das Programm "BRAGG" berechnet wurden. Wegen der Vielzahl der Reflexe im triklinen System, im vorliegenden Fall werden für MoKa-Strahlung bis zu einem Beugungswinkel von $\Theta = 20^\circ$ schon fast tausend Reflexe gezählt, konnten zunächst nur achtzehn Reflexe vorläufig indiziert werden. Diese wurden zu einer Verfeinerung der Zellparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Rechenprogramm "PARAM" (26) herangezogen. Die resultierenden, verbesserten Gitterkonstanten und Winkel dienten zu einer erneuten Berechnung der Beugungswinkel, und nun gelang es, fünfunddreißig Reflexe eindeutig zu indizieren. Die erneute Verfeinerung der Zellparameter und die anschließende Berechnung der Reflexdaten erbrachte eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten der Guinier-Aufnahmen. Eine endgültige Überprüfung der Gitterkonstanten und Winkel erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer. Dabei werden die Beugungswinkel hochindizierter Reflexe durch differentielle Abtastung sehr genau bestimmt und daraus die Zellparameter berechnet. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit den bereits bekannten Werten. Somit ergeben sich die Gitterkonstanten und Winkel des Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrats mit ihren Standardabweichungen zu:

$a = (6.905 \pm 0.007)$ Å	$\alpha = (97.2 \pm 0.1)^\circ$
$b = (7.285 \pm 0.006)$ Å	$\beta = (104.15 \pm 0.08)^\circ$
$c = (10.976 \pm 0.009)$ Å	$\gamma = (88.11 \pm 0.08)^\circ$

Mit der Annahme von einer Formeleinheit pro Elementarzelle errechnet sich

die Dichte zu:

$$d_{rönt.} = 4.46\ gcm^{-3}$$

Dieser hohe Wert läßt eine Dichtebestimmung nach der Schwebemethode nicht zu, pyknometrisch in Bromoform wurde ermittelt:

$$d_{pyk.} = 4.35\ gcm^{-3}$$

Zusätzlich wurde eine Abschätzung der Dichte mit Hilfe der von W. Biltz (27) angegebenen Volumeninkremente vorgenommen. Dabei wurde für den Raumanteil des Kristallwassers ein Mittelwert benutzt, der aus den Wasseranteilen bekannter Hexahydrate errechnet wurde. Der abgeschätzte Wert für die Dichte beträgt:

$$d_{Volinkr.} = 4.4\ gcm^{-3}$$

Die relativ hohe Dichte des $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ ist typisch für Schwermetalljodate. Zum Vergleich seien hier angegeben:

$K_2[Ge(JO_3)_6]$	$d = 4.88\ gcm^{-3}$	(13)
$Ce(JO_3)_4\cdot H_2O$	$d = 5.03\ gcm^{-3}$	(28)
$Cu(JO_3)_2\cdot 2H_2O$	$d = 4.89\ gcm^{-3}$	(29)

3.2. Messung der Reflexintensitäten

Für die Intensitätsmessungen stand das automatische Einkristalldiffraktometer, AED, (Hersteller: SIEMENS) des Instituts für Kristallographie der FU Berlin zur Verfügung. Zum Zeitpunkt der Messungen arbeitete das Gerät noch im off-line-Betrieb, daher mußten die Steuerbefehle für das AED mit einem Lochstreifen eingegeben werden. Dieser Eingabelochstreifen, mit dem Programm "AED 8" (30) auf dem Prozessrechner (PDP 15) des Instituts für Kristallographie erstellt, enthält für jeden Reflex die Fahrbefehle der vier Kreise Θ, Φ, X und 2Θ des Diffraktometers. Der Kristall wird durch die Kreise Θ, Φ und X positioniert, die Bewegung des Detektors (Szintillationszählrohr) erfolgt auf dem 2Θ-Kreis. Der Schwenkbereich der Kreise ist unterschiedlich, während auf dem X- und 2Θ-Kreis nur jeweils etwa ein Quadrant genutzt werden kann,

stehen auf dem Φ-Kreis volle 360 Grad zur Verfügung. Diese Anordnung entspricht einer offenen Eulerschen Wiege und bedingt eine bestimmte Aufstellung des Kristallgitters zur Messung. Dabei muß die c-Achse senkrecht zur Ebene des Φ-Kreises stehen. Wie schon beschrieben, waren jedoch die Einkristalle so auf dem Kristallträger orientiert, daß die Säulenachse, entsprechend der b-Achse des triklinen Gitters, die Verlängerung des Glasfadens bildete. Daher wurde bei der Erstellung des Eingabelochstreifens eine nur für die Messungen gültige Umindizierung des Gitters mit der folgenden Transformationsmatrix vorgenommen:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{matrix}$$

Die Intensitätsmessungen erfolgten somit in Schichten senkrecht zur b-Achse der ursprünglichen Aufstellung.

Der Ablauf der Messungen soll hier nur kurz beschrieben werden. Nachdem der Kristall durch Drehung um die Eulerschen Winkel Θ, Φ und X in Reflexionsstellung gebracht worden ist, mißt das Gerät zunächst überschlägig die Intensität, um daraus die Meßzeit und ggf. die Verwendung von Schwächungsfiltern zu bestimmen. Filter sind nur nötig, wenn die Zählraten so groß werden, daß sie durch die Totzeiten des Zählrohres verfälscht werden können. Wegen der hohen Absorption der Substanz waren die registrierten Intensitäten so geschwächt, daß alle Messungen ohne Vorschaltung von Schwächungsfiltern durchgeführt wurden. Die Meßzeit kann vom AED bis zu einem vorgegebenen Maximalwert variiert werden, der durch den Eingabelochstreifen auf 0.6 sec pro Meßschritt (0.01°) festgelegt war. Die eigentliche Bestimmung der Intensität erfolgt nach dem Prinzip der Fünfwertmessung, wobei die Einzelmessungen i folgende Bedeutung besitzen: i_3 = Intensität des Gesammtreflexes, i_2 und i_4 = Reflexuntergrund, i_1 und i_5 = rechte bzw. linke Flankenstrecke. Die Flankenstrecken erweitern die Intensitätsmessung vom Beugungswinkel Θ auf den Bereich $\Theta \pm \Delta\Theta$ und tragen damit dem Umstand Rechnung, daß die Reflexe einerseits nicht punktförmig sind und andererseits

einer gewissen "Ortsunsicherheit" unterliegen. Durch Messungen an niedrig und hoch indizierten Reflexen wurden die Flankenstrecken $\Delta\Theta$ ermittelt:

$$\Delta\Theta_1 = 0.5 + 0.15 \tan\Theta \qquad (1)$$

$$\Delta\Theta_2 = 0.5 + 0.20 \tan\Theta \qquad (2)$$

Diese Werte waren auf dem Eingabelochstreifen programmiert. Die Zählraten eines Reflexes und seines Untergrundes werden bei der Fünfwertmethode zweimal gemessen, für die relative Intensität I_{rel} ergibt sich dann:

$$I_{rel} = i_1 + i_3 + i_5 - i_2 - i_4 \qquad (3)$$

Dabei müssen die Meßzeiten t_i für Untergrund und Reflex gleich sein:

$$t_1 + t_3 + t_5 = t_2 + t_4 \qquad (4)$$

Die Messwerte des Diffraktometers werden über Fernschreiber ausgedruckt und zur off-line Weiterverarbeitung auf Lochstreifen ausgegeben. Der Ausgabelochstreifen enthält für jeden Reflex die Millerschen Indizes, den Beugungswinkel, die fünf gemessenen Intensitäten sowie Kennzahlen für Filter und Meßzeit. Außerdem werden alle auf dem Eingabelochstreifen programmierten Routinekontrollen, wie Überprüfung des Nullpunkts und der Justierung, sowie Vermessen eines Referenzreflexes (002) mitausgegeben.

Die Intensitätsmessungen umfassten den Bereich der Beugungswinkel bis $\Theta = 27^\circ$ ($\sin\Theta/\lambda \leq 0.64\ \text{Å}^{-1}$), wobei aus apparativen Gründen kleinere Beugungswinkel als $\Theta = 4^\circ$ nicht vermessen werden konnten. Die obere Begrenzung wurde Weißenberg-Filmaufnahmen entnommen. Insgesamt wurden die Intensitäten von 2585 Reflexen bestimmt, wovon 2299 kristallographisch unabhängig sind. Die Zählraten der kristallographisch gleichwertigen Reflexe stimmten gut überein. Als das Diffraktometer durch einen Defekt im Hochspannungsteil ausfiel, mußten die Messungen unterbrochen werden. Nach der Reparatur wurde die Spannung der Molybdänröhre aus Gründen der Betriebssicherheit von vorher 45kV auf 40kV bei konstanter Stromstärke von 16mA reduziert. Die letzten 300 Reflexe wiesen daher verminderte Zählraten auf und wurden bei der Auswertung gesondert skalert.

Die Weiterverarbeitung des Ausgabelochstreifens ALS erfolgte mit dem

Rechenprogramm "AEDALS" (31). Die relativen Intensitäten werden nach Gleichung (3) bestimmt und über die Referenzreflexe skaliert. Als unbeobachtet wurden 318 Reflexe eingestuft, weil deren relative Intensitäten kleiner waren als der Fehler σ_i, der sich nach folgender Gleichung ergibt:

$$\sigma_i = \sqrt{i_1 + i_2 + i_3 + i_4 + i_5 + k^2(i_1 + i_3 + i_5 - i_2 - i_4)} \qquad (5)$$

$k = 0.03$ (Proportionalitätsfaktor)

Den als unbeobachtet eingestuften Reflexen wurden die Beträge ihrer Fehler als relative Intensitäten zugeordnet. Das Programm "AEDALS" erstellt für jeden Reflex eine Lochkarte mit den Indizes h, k, l, einer Kenngröße für "beobachtet-unbeobachtet", der skalierten relativen Intensität und dem Fehler σ_i im Eingabeformat des Programmsystems X-RAY 67.

3.4. Absorptionskorrektur

Die Absorption eines Röntgenstrahles auf seinem Weg durch einen Kristall ist abhängig von der Weglänge t und dem linearen Absorptionskoeffizienten μ, wie aus Gleichung (6) hervorgeht (32):

$$I = I_o \exp(-\mu t) \qquad (6)$$

Dabei steht I_o für die ungeschwächte Intensität und I für die tatsächlich gemessene relative Intensität. Als Maß für die durch Absorption verursachte Schwächung wird üblicherweise der Transmissionsfaktor T definiert:

$$T = \frac{I}{I_o} = \frac{1}{V}\int^{v} \exp(-\mu t)\, dV \qquad (7)$$

Die Integration über das Volumen des Kristalls ist erforderlich, um die unterschiedlichen Weglängen von einfallendem und gebeugtem Strahl zu berücksichtigen. Aus Gleichung (6) ist ersichtlich, daß auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden kann, wenn μ und t sehr kleine Werte besitzen und daher der "Schwächungsfaktor", $\exp(-\mu t)$, näherungsweise gleich eins wird. Wegen der hohen Absorption des $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ ($\mu = 178.4\,cm^{-1}$ für MoKα) mußten die auf dem AED gemessenen Reflexintensitäten jedoch absorptionskorrigiert werden.

Die Güte einer Absorptionskorrektur ist abhängig von der genauen Beschrei-

bung der Gestalt des verwendeten Einkristalls. Während für kugelförmige oder zylindrische Kristalle der Transmissionsfaktor bei bekanntem Radius und Absorptionskoeffizienten ausschließlich eine Funktion des Beugungswinkels und in Tabellen zusammengefaßt ist (33, 34), bedingen andere geometrische Formen eine zusätzliche Abhängigkeit von der äußeren Form des Einkristalls. Nach C. W. Burnham (35) erweitert sich damit das in Gleichung (7) angegebene Integral zu einem komplizierten Dreifachintegral, dessen Lösung durch näherungsweise Summation nur mit einem Großrechner möglich ist.

Der zu den Intensitätsmessungen herangezogene Einkristall hatte die Abmessungen: $0.21 \cdot 0.05 \cdot 0.03\,mm$ und das Volumen $V = 3.2 \cdot 10^{-4}\,mm^3$. Zur Absorptionskorrektur der Reflexintensitäten wurde das Rechenprogramm "ABSCOR" benutzt, dem der von C. W. Burnham angegebene Lösungsvorschlag zugrunde liegt (36). Die damit berechneten Transmissionsfaktoren nahmen Werte zwischen 0.41 und 0.56 an.

Das Programm erstellt einen neuen Reflexdatensatz, auf jeder Lochkarte werden die korrigierten Intensitäten I, deren Fehler σ_I, die Millerschen Indizes h, k, l und die mittlere Weglänge des Röntgenstrahls durch den Kristall ausgegeben. Diese Angabe wird für eine spätere Extinktionskorrektur benötigt. Alle in Kapitel 4 beschriebenen Rechnungen sind mit dem absorptionskorrigierten Datensatz durchgeführt worden.

4. Auswertung der Messdaten

4.1. Pattersonsynthese und Strukturbestimmung

Die Rechnungen zur Strukturbestimmung des $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ wurden mit den Programmsystemen X-RAY 67 (26) und X-RAY 72 (37) auf dem Rechner der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung, ZEDAT, der FU Berlin durchgeführt (Typ: CDC CYBER 72).

Zur Berechnung einer dreidimensionalen Pattersonsythese werden zunächst mit dem Programm "DATRDN" aus den relativen Reflexintensitäten die relativen Strukturfaktoren ermittelt. Die Atomformfaktorkurven für J° und O^{-} wurden den International Tables (38) entnommen, während für Pb^{4+} und Zn^{2+} die Werte von D. T. Cromer und J. T. Waber (39) herangezogen wurden. Zur Berücksichtigung der anomalen Dispersion des Bleis, Jods und Zinks wurden die entsprechenden Atomformfaktorkurven korrigiert (40). Zusätzlich wurde eine Gewichtung der Reflexe vorgenommen, in Abhängigkeit vom Fehler σ_F des beobachteten Strukturfaktors F_o:

$$\sigma_F = \frac{k\, F_o\, \sigma_i}{2\, I} \qquad (8)$$

k = Absolutierungsfaktor

σ_i = Fehler der relativen Intensität I

Das Gewicht W eines Reflexes ergibt sich nach Gleichung (9):

$$W_{hkl} = \frac{1}{\sigma^2_{F_{hkl}}} \qquad (9)$$

Um die von der willkürlich vorgegebenen Meßzeit abhängigen Reflexintensitäten ungefähr den absoluten Werten anzugleichen, werden im Programm "DATFIX" Skalierungsfaktoren und ein allgemeiner isotroper Temperaturfaktor berechnet. Außerdem werden die normierten Strukturfaktoren E ermittelt, die für einen statistischen Test zur Ermittlung eines Inversionszentrums benötigt werden. Dabei werden die normierten Strukturfaktoren so skaliert, daß die Mittelwerte für E^2 gleich eins und für die Beträge von $(E^2 - 1)$ minimiert werden. Dieser Test ermöglicht Aussagen über die Symmetrieverhältnisse der Elementarzelle, weil die Mittelwerte von E und $(E^2 - 1)$ für zentrische und

azentrische Strukturen charakteristische Zahlenwerte besitzen. Tabelle 1 stellt die theoretischen Werte für E, E^2, (E^2-1) den berechneten gegenüber:

	E	(E^2-1)	E^2
zentrisch (theor.)	0.798	0.968	1.000
azentrisch (theor.)	0.886	0.736	1.000
berechnet	0.816	0.926	1.000

Tabelle 1 Statistischer Test zur Ermittlung eines Inversionszentrums

Die Ergebnisse aus Tabelle 1 legen den Schluß nahe, daß die trikline Elementarzelle zentrosymmetrisch ist und daher der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) angehört. Aus Gründen der Übersichtlichkeit der Resultate sei bereits hier vorweggenommen, daß eine abschließende Prüfung die Zentrosymmetrie des Strukturmodells bestätigte (siehe 4.2.).

Die Bestimmung der Atomparameter der Schweratome Blei, Jod und Zink erfolgte mit einer dreidimensionalen Pattersonsynthese, die mit dem Programm "FOURR" berechnet wurde. Die Pattersonschnitte mit den wichtigsten Maxima sind in den Abbildungen 3 dargestellt. Durch systematisches "trial and error" sowie Anwendung des vector-shift Verfahrens gelang es, einen Strukturvorschlag zu entwickeln, der mit allen wesentlichen Maxima in Einklang gebracht werden konnte. Danach befindet sich das Blei(IV) im Symmetriezentrum eines Oktaeders, das von den sechs Jodatgruppen einer Elementarzelle gebildet wird. Somit besetzt das Blei(IV) die spezielle einzählige Lage 0, 0, 0, während sich die Jodatome in allgemeinen zweizähligen Punktlagen (x, y, z) befinden. Dem Zink ist ebenfalls eine spezielle einzählige Lage (0.5, 0, 0.5) zuzuordnen. Dieser ausschließlich auf der Kenntnis der Schweratomlagen beruhende Strukturvorschlag wurde einer Überprüfung durch das Programm "ORFLS" unterzogen. Der konventionelle Zuverlässigkeitsindex R (Gleichung 10) betrug für dieses Modell R = 33.4%.

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_c|} \qquad (10)$$

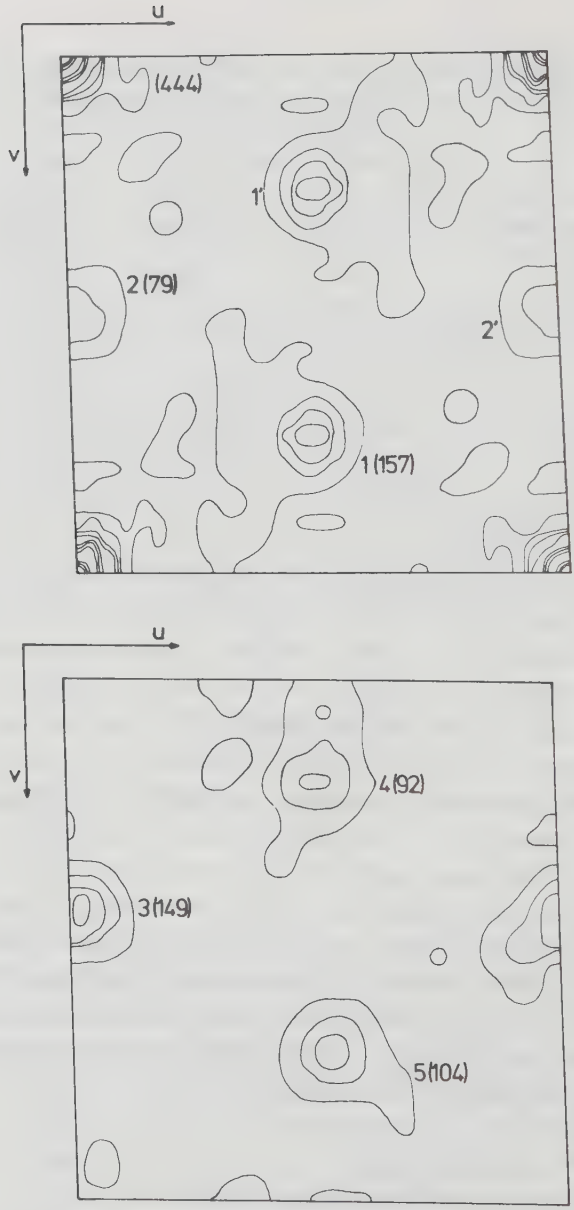


Abb. 3a Pattersonschnitte in w = 0.0 (oben) und w = 0.18 (unten)

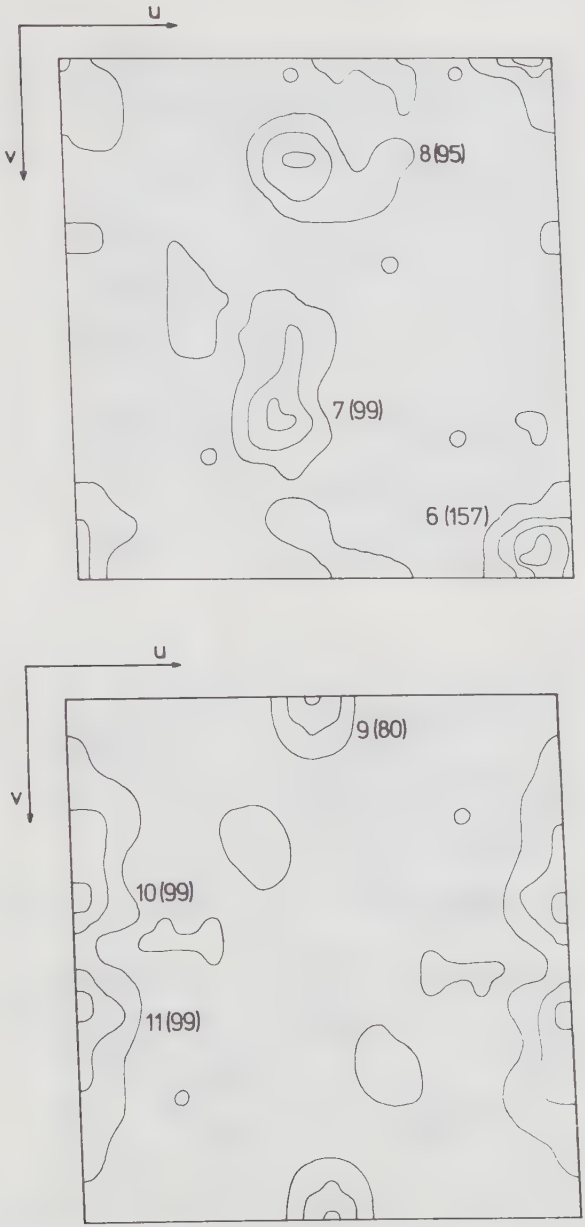


Abb. 3b Pattersonschnitte in w = 0.32 (oben) und w = 0.5 (unten)

Nach einer least-squares Verfeinerung der Ortsparameter mit zunächst isotropen und später anisotropen Temperaturfaktoren verbesserte sich der Zuverlässigkeitsindex auf R 13.3%. Die auf den Ergebnissen dieser Verfeinerung basierenden Strukturfaktoren wurden zur Berechnung einer Differenzfourriersynthese herangezogen. Daraus resultierten zwölf deutliche Maxima vergleichbarer Größenordnung, deren Koordinaten vom Programm "PEKPIK" aussortiert und aufgelistet wurden. Diese Maxima entsprechen den zwölf Sauerstoffatomen der asymmetrischen Einheit und dienten zu einer erneuten Überprüfung des Strukturvorschlages. Die anschließenden Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Quadrate, anfänglich mit "ORFLS" (X-RAY 67) später mit "CRYLSQ" (X-RAY 72) durchgeführt, erbrachten einen abschließenden konventionellen Zuverlässigkeitsindex von R = 4.9% und einen gewichteten R-Wert (Gleichung 11) von 5.2%.

$$R_w = \frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{wF_o^2} \qquad (11)$$

Die Verfeinerung erfolgte über die Skalierungsfaktoren und alle Ortsparameter (mit Ausnahme der speziellen Lagen) und berücksichtigte für die Schweratome anisotrope, für die Sauerstoffatome isotrope Temperaturschwingungen. Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tabelle 2 enthalten, während die entsprechenden Temperaturfaktoren in Tabelle 3 angegeben sind. Für den anisotropen Temperaturfaktor eines Atoms, basierend auf B_{ij} ($Å^2$), gilt:

$$T = \exp\left[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)\right] \qquad (12)$$

Die Verknüpfung der B_{ij}- mit den U_{ij}-Werten, wie sie von D. W. J. Cruickshank (41) vorgeschlagen und auch im Programm "CRYLSQ" benutzt werden, ergibt sich wie folgt:

$$U_{ij} = \frac{B_{ij}}{8\pi^2} \qquad (13)$$

Im Tabellenanhang sind die Temperaturfaktoren der Atome noch einmal als U bzw. U_{ij} aufgelistet.

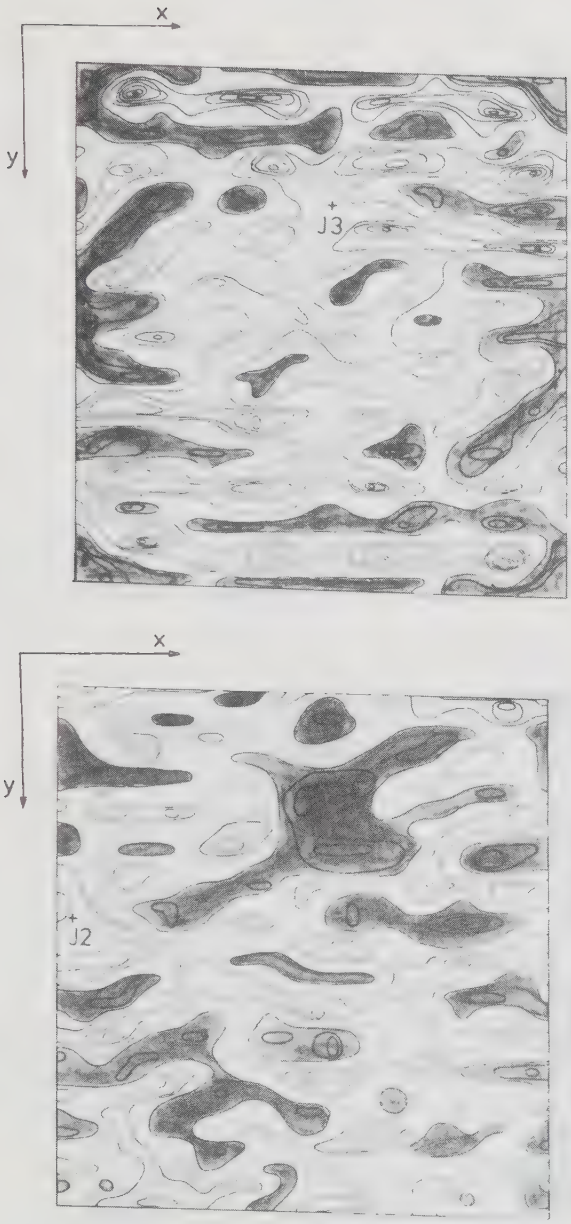


Abb. 4a Rest-Differenzfouriersynthese, Schnitte in z = 0.0 (oben) und z = 0.18 (unten), Linienabstand 0.5 e/Å^3, die dunklen Bereiche geben eine scheinbar negative Elektronendichte an.

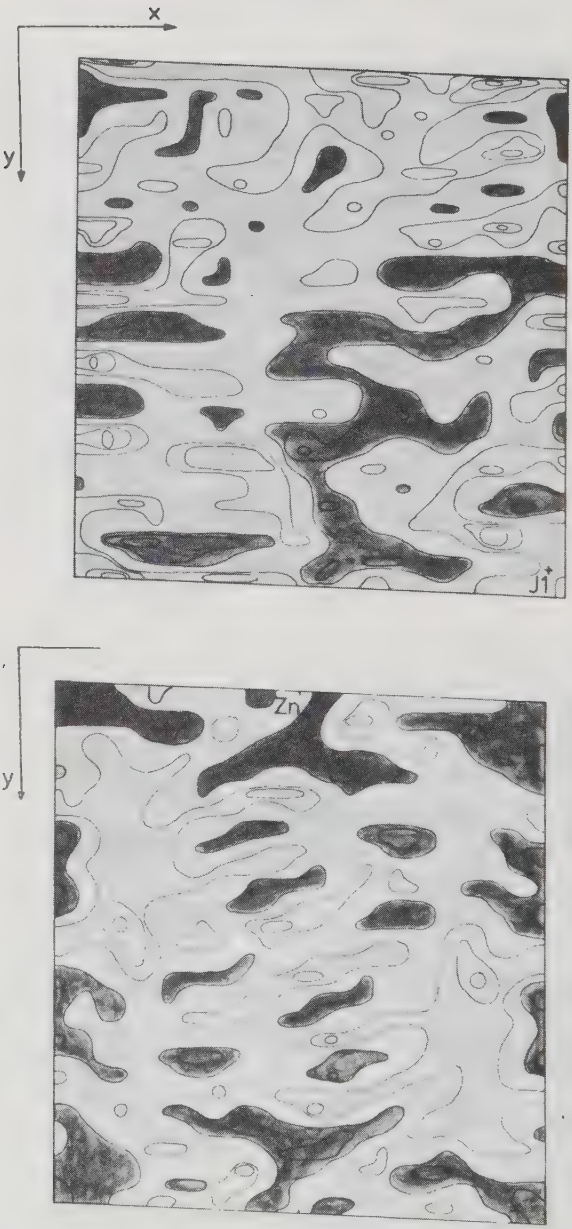


Abb. 4b Rest-Differenzfouriersynthese

Schnitte in z = 0.32 (oben) und z = 0.5 (unten)

4.2. F-Test und R-Test

Mit der Ermittlung des Extinktionskoeffizienten ist die Verfeinerung der Kristallstruktur des $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ abgeschlossen, weitere Verbesserungen können mit dem vorliegenden Datenmaterial (Qualität und Anzahl der gemessenen Intensitäten) nicht erzielt werden. Daher soll an dieser Stelle mit den Mitteln der statistischen Mathematik versucht werden, die Zuverlässigkeit einiger Resultate dieser Strukturaufklärung zu überprüfen. Dafür eignen sich besonders zwei Punkte: zum einen muß die Zentrosymmetrie der Elementarzelle weniger durch die Ergebnisse des Programms "DATFIX" (siehe Tab. 1, Kap. 4.1.) als mehr durch den plausiblen Strukturvorschlag als wahrscheinlich angesehen werden, und zum anderen könnte die Annahme isotroper Temperaturschwingungen der Sauerstoffatome eine unzulässige Beschränkung darstellen. Der Beweis für die Richtigkeit der vorliegenden Ergebnisse soll durch Überprüfung des "Wahrheitsgehaltes" der folgenden Hypothesen erbracht werden:

Hypothese 1: Die Elementarzelle ist zentrosymmetrisch

Hypothese 2: Die Sauerstoffatome führen isotrope Temperaturschwingungen durch

Zur Überprüfung der Hypothese 1 wurde eine least-squares Verfeinerung für eine azentrische Elementarzelle durchgeführt. Die Anzahl der Freiheitsgrade, für den zentrischen Fall 97, steigt dabei auf 172 an, der gewichtete R-Wert änderte sich von 5.2% auf 5.0%. Zur Untersuchung, ob diese Verbesserung nur scheinbar ist und auf der gestiegenen Zahl der Freiheitsgrade beruht, oder ob ein tatsächlich verbessertes Resultat vorliegt, wurde der von W. C. Hamilton angegebene Signifikanz-Test (R-Test) herangezogen (42). Danach besteht eine Beziehung zwischen der Veränderung des gewichteten R-Wertes (Gleichung 11) und der Zahl der zusätzlich freigegebenen Parameter:

$$F = \frac{R_2^2 - R_1^2 (n - m)}{R_1^2 \; b} \qquad (13)$$

R_1 = gewichteter R-Wert mit Beschränkungen

R_2 = gewichteter R-Wert ohne Beschränkungen

n = Anzahl der Messdaten (beobachtete Reflexe)

m = Anzahl der Parameter bei R_2

b = Zunahme an Parametern beim Übergang von R_2 zuR_1

F ist eine Prüfgröße zur Beurteilung von Unterschieden im Datenmaterial. Üblicherweise wird F durch den Varianzenquotienten der zu vergleichenden Daten definiert (Varianzen sind die Quadrate der Standardabweichungen):

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \qquad (14)$$

Die Varianzen werden dabei so eingesetzt, daß s_1 größer ist als s_2. Die Prüfgröße F wird dann mit den Integralgrenzen der F-Verteilung (spezielle unsymmetrische Verteilung) verglichen, wobei dieser Vergleich für bestimmte statistische Sicherheiten S (S = 95%, S = 99%, S =99.9%) gilt. Zur Beurteilung des Datenvergleichs mit den Mitteln der Varianzanalyse wird die folgende Bewertungsskala herangezogen (43):

$F < F(95)$	Unterschied zwischen s_1 und s_2 nicht feststellbar
$F(95) \leqslant F < F(99)$	s_1 wahrscheinlich größer bzw. kleiner als s_2
$F(99) \leqslant F < F(99.9)$	s_1 signifikant größer bzw. kleiner als s_2
$F \geqslant F(99.9)$	s_1 hochsignifikant größer bzw. kleiner als s_2

Um mit diesen allgemeinen Aussagen die vorliegende kristallographische Fragestellung beantworten zu können, ist eine Vorbemerkung nötig: Wenn die Berechnung der Strukturfaktoren auf der Grundlage einer azentrischen Elementarzelle eine bessere Anpassung des Strukturmodells an die Meßdaten ermöglicht, so müssen daraus deutlich verringerte Standardabweichungen im Vergleich zur zentrischen Berechnung resultieren. Als Varianz des R-Wertes wird hier die zum Output des Programms "CRYLSQ" gehörende Summe der gewichteten quadrierten Differenzen zwischen beonachteten und berechneten Strukturfaktoren herangezogen:

$$s^2 = \sum W(F_o - F_c)^2 \qquad (15)$$

Für den zentrischen Fall ergab sich s_1^2 zu:

$$s_1^2 = 3.148 \cdot 10^4$$

und azentrisch wurde erhalten:

$$s_2^2 = 3.026 \cdot 10^4$$

Damit berechnet sich die Prüfgröße F zu:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = 1.040$$

Die für die jeweiligen statistischen Sicherheiten geltenden Integralgrenzen der F-Verteilung sind in Abhängigkeit von (n - m) und b (Gleichung 13) tabelliert oder können für größere Werte von (n - m) und b auch berechnet werden (43). Die für n - m = 1803 und b = 75 geltenden Grenzwerte betragen:

$$F(95) = 1.291$$

$$F(99) = 1.427$$

$$F(99.9) = 1.599$$

Der nach Gleichung (14) berechnete F-Wert ist kleiner als F(95), somit ist ein Unterschied zwischen s_1 und s_2 nicht feststellbar. Dies bedeutet, daß die Berechnung der Strukturfaktoren auf der Basis einer azentrischen Elementarzelle keine verbesserte Genauigkeit erbringt. Die Varianzanalyse bestätigt also die Hypothese 1

Wegen der allgemeinen und nicht unbedingt für kristallographische Belange formulierten Bewertungsskala des F-Testes hat W. C. Hamilton die Gleichung (13) so umgeformt, daß zur Prüfung der Daten die R-Werte direkt herangezogen werden können. Dazu wird eine neue Prüfgröße R eingeführt:

$$R = \frac{R_1}{R_2} \qquad (16)$$

Die für die jeweiligen statistischen Sicherheiten geltenden Grenzwerte werden durch den folgenden Ausdruck bestimmt:

$$R_{b,\, n-m,\, S} = \sqrt{\frac{b}{n-m} F_{b,\, n-m,\, S} + 1} \qquad (17)$$

Die Symbole entsprechen den in Gleichung (13) verwendeten, S steht für die statistische Sicherheit. Die $R_{b,\, n-m,\, S}$-Werte sind entweder tabelliert, oder lassen sich näherungsweise berechnen. Mit den von W. C. Hamilton angegebenen Näherungsformeln ergibt sich für eine statistische Sicherheit von 99 %:

$$R_{75,\ 1803,\ 99} = 1.027$$

Der nach Gleichung (16) gebildete Quotient der gewichteten R-Werte beträgt:

$$R = \frac{R_1}{R_2} = \frac{5.1511}{5.0230} = 1.025$$

Auch dieser Test bestätigt mit einer statistischen Sicherheit von S = 99% die Hypothese 1, weil R kleiner ist als $R_{75,\ 1803,\ 99}$.

Zur Überprüfung der Hypothese 2 wurde ebenfalls ein F-Test und ein R-Test durchgeführt. Die Anzahl der Freiheitsgrade in einer least-squares Verfeinerung für Sauerstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren vergrößerte sich um sechzig auf 157. Der gewichtete R-Wert sank von 5.2% auf 5.0%. Damit ergibt sich für die aus den Varianzen gebildete Prüfgröße F:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{3.148 \cdot 10^4}{2.975 \cdot 10^4} = 1.058$$

Die Integralgrenze der F-Verteilung für eine statistische Sicherheit von S = 95% ergibt sich mit (n - m) = 1818 und b = 60 zu F(95) = 1.325. Da F kleiner ist als F(95), kann ein Unterschied zwischen s_1 und s_2 nicht festgestellt werden.

Für den R-Test gelten folgende Daten:

$$R = \frac{R_1}{R_2} = \frac{5.1511}{5.038} = 1.022$$

Die Prüfgrenze $R_{b,\ n-m,\ S}$ für eine statistische Sicherheit von S = 99% beträgt:

$$R_{60,\ 1818,\ 99} = 1.023$$

Auch der R-Test erbringt damit die Bestätigung der Hypothese 2, weil R kleiner ist als $R_{60,\ 1818,\ 99}$.

Abschließend sollen die Aussagen der durchgeführten Tests noch einmal zusammengefaßt werden: Die Elementarzelle des $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit zentrosymmetrisch (Raumgruppe $P\bar{1}$) und die Temperaturbewegungen der Sauerstoffatome sind isotrop.

4.3. Beschreibung des Strukturmodells

Wie schon bei der Lösung der Pattersonsynthese beschrieben, befindet sich das Blei(IV)-atom im Symmetriezentrum eines Oktaeders, das von den sechs Jodatgruppen einer Elementarzelle gebildet wird (Abb. 5). Die unmittelbaren Nachbarn eines Bleiatoms sind sechs Sauerstoffatome, die zu je einer der sechs Jodatgruppen gehören. Wie die Atomabstände zwischen Blei und Sauerstoff zeigen (Tabelle 4), sind die Sauerstoffatome sehr regelmäßig um das Blei(IV) angeordnet, wobei das Oktaeder nur leicht gestaucht ist. Die Jodatgruppen bilden Tetraeder mit Jod-Sauerstoffabständen von 1.766 Å (J 2—O 6) bis 1.898 Å (J 2—O 4). Der jeweils größte J-O Abstand innerhalb einer Jodat-

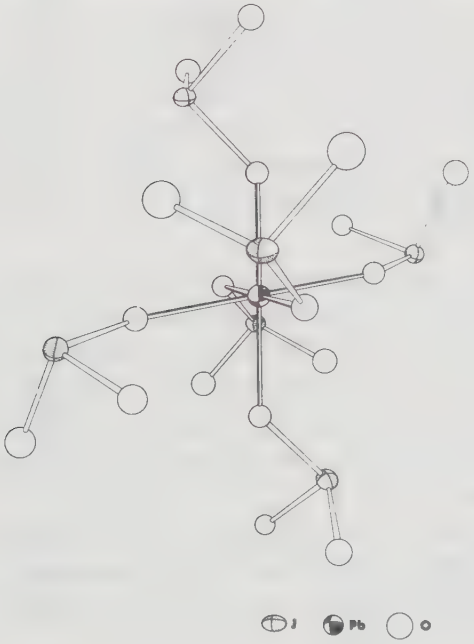


Abb. 5 Oktaedrische Anordnung der Jodatgruppen um ein Bleiatom

gruppe wird bei dem Sauerstoffatom festgestellt, das zur Koordination des Bleis beiträgt (J 1—O 3, J 2—O 4, J 3—O 7). Die Jod-Sauerstoffabstände zeigen, daß die Koordinationssphäre des Jods nicht nur von den drei zur Jodatgruppe gehörenden Sauerstoffatomen besetzt ist, sondern daß sich in Abständen von 2.55 Å bis 3.08 Å drei weitere Sauerstoffatome befinden. Deshalb kann den Jodatatomen eine allerdings stark verzerrte oktaedrische Koordination zugesprochen werden.

Ebenso wie das Blei befindet sich auch das Zink im Symmetriezentrum eines Oktaeders, das von sechs Sauerstoffatomen gebildet wird. Überraschenderweise gehören diese jedoch nicht ausschließlich zum Kristallwasser, sondern auch zu zwei Jodatgruppen. Vier Sauerstoffatome der Wassermoleküle umgeben das Zink fast quadratisch mit Zn-O Abständen von 2.049 Å und 2.051 Å, während die Spitzen des Oktaeders von den Jodatsauerstoffatomen O 1 und O 1^{I} gebildet werden. Der Zink-Sauerstoffabstand beträgt hierbei 2.217 Å, so daß das Oktaeder leicht gestreckt erscheint (Tabelle 5). Diese Anordnung ist eine Besonderheit der Struktur und weicht von allen in der Einleitung zitierten Kristallstrukturen ab. Die Parallelprojektion der Elementarzelle auf die a-c Ebene (Abbildung 6) verdeutlicht die kristallographische Umgebung des Zinkatoms mit den Sauerstoffatomen O 1, O 10, O 11 bzw. O 1^{I}, O 10^{I} und O 11^{I}.

In der Umgebung der Wassermoleküle O 12 und O 12^{I} befinden sich keine Kationen, sondern Kristallwasser und Jodatgruppen. Wie aus den Abständen der Sauerstoffatome zu ersehen ist (Tabelle 5), werden Wasserstoffbrücken zwischen den Kristallwassermolekülen O 10, O 11, O 12 und zu den Jodatsauerstoffatomen O 1, O 6 und O 9 ausgebildet. Die Abbildung 7 zeigt zur Veranschaulichung der Lagen des Kristallwassers eine Parallelprojektion auf die b-c Ebene.

Die Abbildungen 5, 6 und 7 wurden nach Vorlagen angefertigt, die mit dem Zeichenprogramm "ORTEP" (44) am Großrechenzentrum für die Wissenschaft in Berlin, GRZ, erstellt wurden (Rechner: Telefunken TR 440).

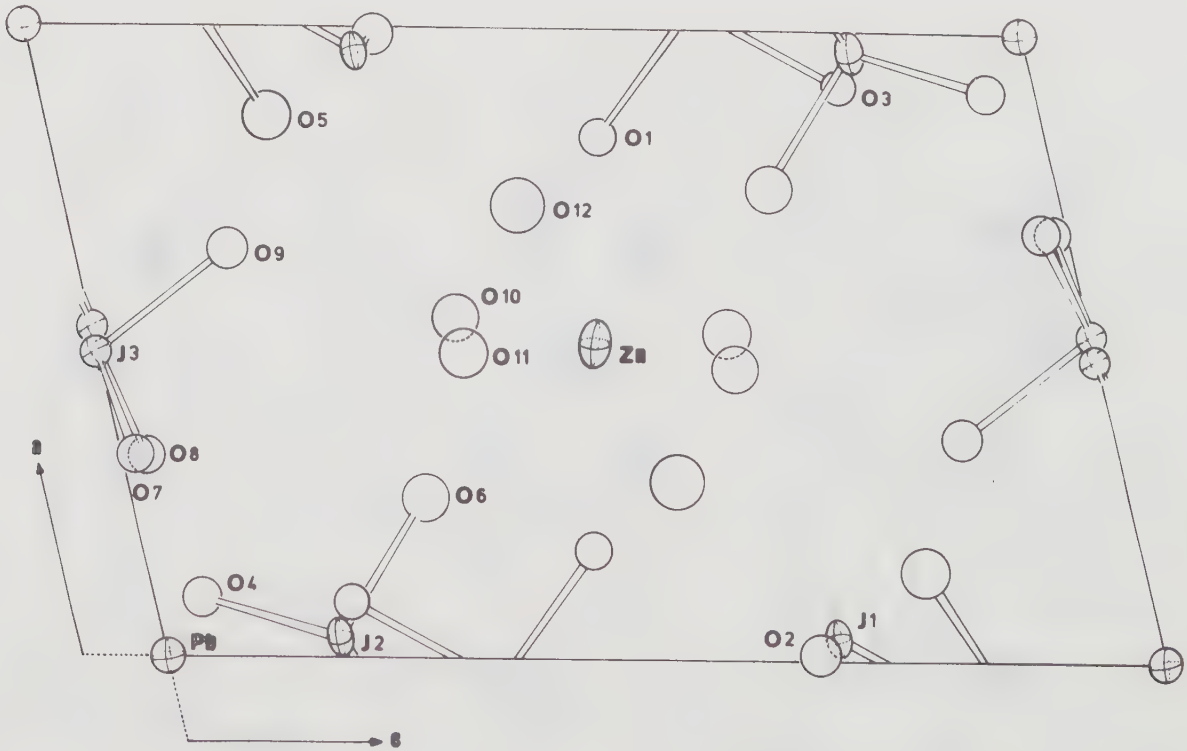


Abb. 6 Projektion der Struktur parallel zu [010]

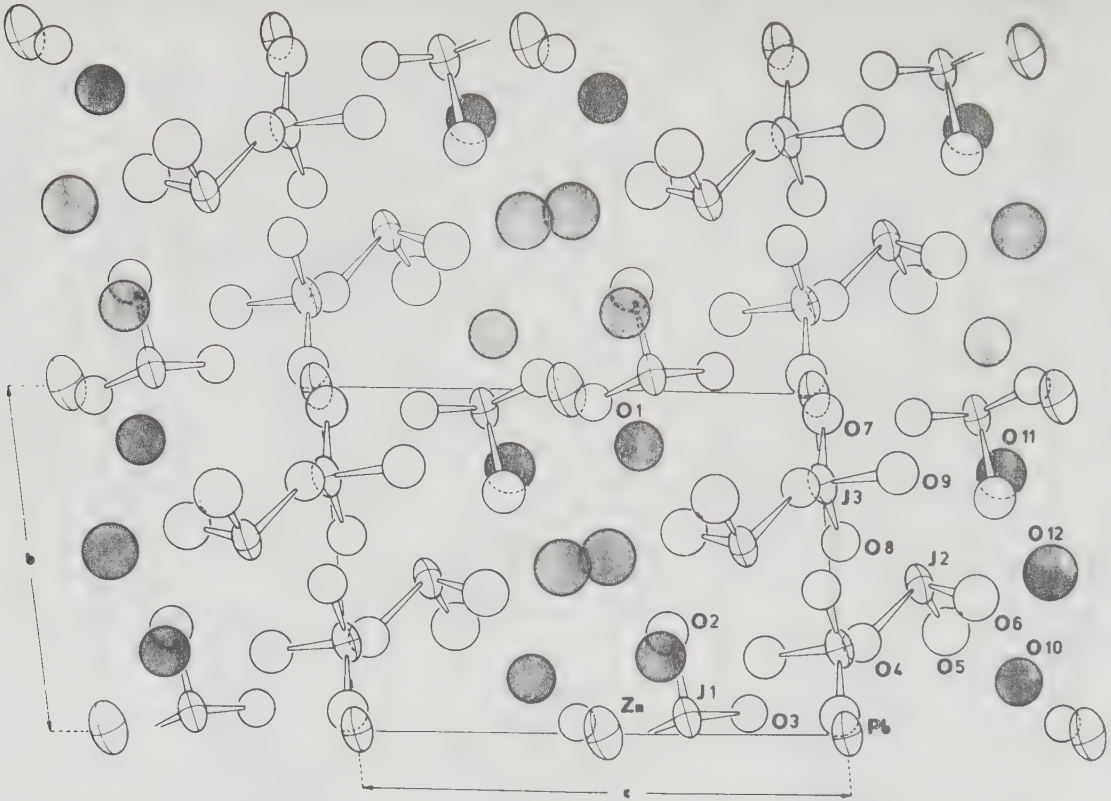


Abb. 7 Projektion der Struktur parallel zu [100] . Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle sind schraffiert.

5. Schwingungsspektren

5.1. Beschreibung der IR- und Ramanspektren

Neben den röntgenographischen Untersuchungen wurden auch schwingungsspektroskopische Messungen durchgeführt, um die Ergebnisse beider Methoden miteinander vergleichen und Literaturwerten gegenüberstellen zu können. Die auf den Abbildungen 8-11 gezeigten IR- und Ramanspektren von Zink- und Magnesiumhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat erbringen eine zusätzliche Bestätigung für die bereits in der Einleitung beschriebene Isomorphie dieser beiden Komplexsalze (siehe Abb. 1, Seite 2). Zur Verdeutlichung dieser Tatsache sind die IR- und Ramanbanden von $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ und $Mg[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ in der Tabelle 6 gegenübergestellt. Bei der Zuordnung der Banden sollten Schwingungen der Jodatgruppen, des Kristallwassers und der Metallatome mit den sie umgebenden Sauerstoffatomen zu registrieren sein. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die JO_3^- Gruppen in der vorliegenden Kristallstruktur nicht isoliert, sondern untereinander und mit den Bleiatomen verbunden auftreten. Ein Vergleich mit den Schwingungsspektren einfacher Jodate ist wenig sinnvoll, weil für diese eine trigonale Symmetrie und daher die Punktgruppe C_{3v} postuliert wird (45). Wie jedoch aus der Tabelle der Atomabstände zu ersehen ist (Tab. 4, Seite 33), sind die Jod-Sauerstoffabstände ungleich und entsprechen in etwa einer $O\text{-}JO_2$ Gruppierung mit einem längeren und zwei kürzeren etwa gleich langen J-O Abständen. Nach W. E. Dasent und T. C. Waddington (46) ist dies mit der partiell kovalenten Bindung eines Jodatsauerstoffatoms an ein Metallatom zu erklären. Statt der hochsymmetrischen Punktlage C_{3v} gilt daher die Punktlage C_s, die lediglich eine Symmetrieebene aufweist. Somit können folgende Valenzschwingungen der Jodatgruppen erwartet werden (46):

ν_1	630 - 697 cm^{-1}	(O-J stretch)
ν_2	808 - 757 cm^{-1}	($-JO_2$ asym. stretch)
ν_3	719 - 758 cm^{-1}	($-JO_2$ sym. stretch)
ν_4	420 - 480 cm^{-1}	(Me(IV)-O)

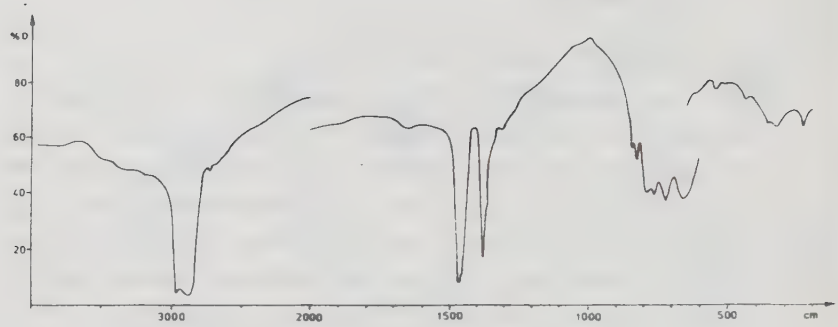


Abb. 8 IR-Spektrum von $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$

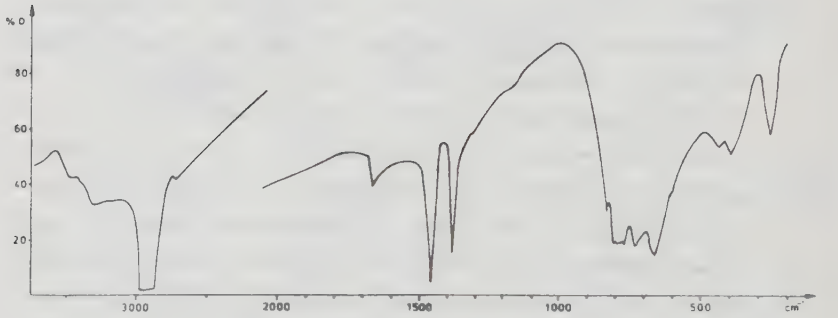


Abb. 9 IR-Spektrum von $Mg[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$

D = Durchlässigkeit

Die starken Banden bei 1400 cm^{-1} und bei 2900 cm^{-1} stammen vom Nujol.

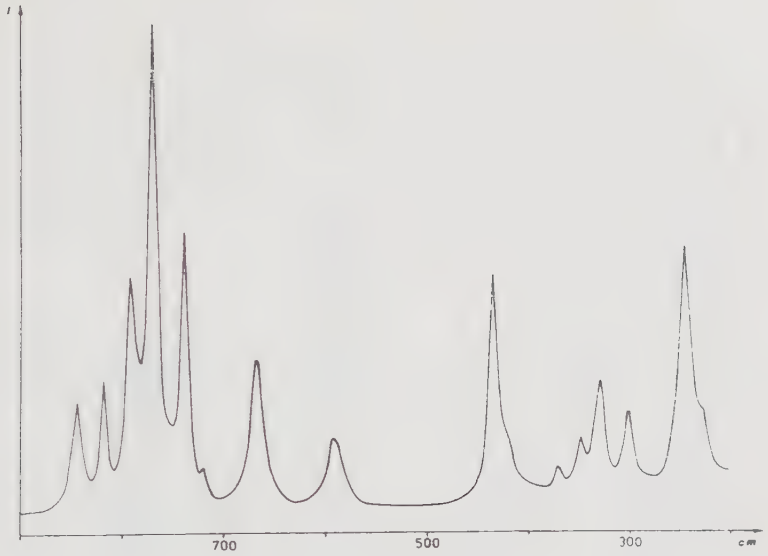


Abb. 10 Raman-Spektrum von $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ I = Intensität

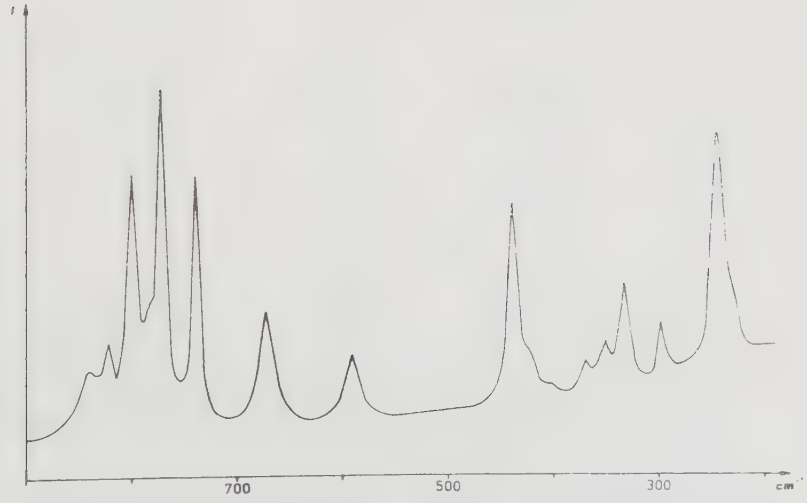


Abb. 11 Raman-Spektrum von $Mg[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$

Tabelle 6 Wellenzahlen der IR- und Ramanbanden cm^{-1}

$Mg[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$		$Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$	
IR	Raman	IR	Raman
3520 br, m		3500 br, m	
3350 br, st		3330 br, m	
1662 m		1650 m	
841 sh, st	841 (2)	840 m	845 (2)
830 st	823 (3)	825 m	818 (2)
806 sst			
793 sst	798 (8)	793 st	792 (4)
783 sst		788 st	
768 sst	772 (10)	769 sst	770 (10)
730 sst	738 (7)	724 st	739 (5)
667 sst	672 (3)	673 st	664 (3)
595 sh, m	592 (2)	596 sh, m	593 (2)
440 m	438 (6)	440 m	435 (4)
	425 sh		425 sh
397 s		399 m	
380 m	370 (0.8)	370 sh, s	373 (0.4)
359 m	351 (1)	358 m	349 (0.8)
331 s	333 (3)	332 s	330 (2)
297 m	298 (1)	299 s	302 (1)
281 sh		282 sh	
252 m	242 (7)	235 s	246 (4)
228 m	230 sh	228 sh	230 sh

Die relativen Intensitäten der Ramanbanden sind jeweils in Klammern angegeben und beziehen sich auf den stärksten Peak, dessen Intensität gleich 10 gesetzt wurde.

Für die IR-Banden gelten die folgenden Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, br = breite Bande, sh = Schulter.

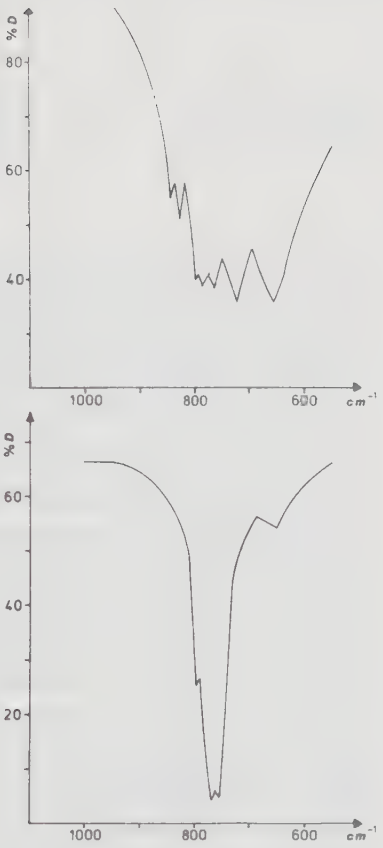


Abb. 12 Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$

oben: Nujolaufschlämmung

unten: CsBr-Pressling

Für die Zuordnung der Banden von Tabelle 9 gelten die Auswahlregeln der Punktgruppe C_{3v}, weil das H_3O^+-Ion als regelmäßig pyramidal angesehen wird.

Die Banden des Kristallwassers der Komplexsalze treten im erwarteten Bereich auf. Bei allen drei Verbindungen wird die Deformationsschwingung des Wassers bei etwa 1650 cm^{-1} registriert, während die Valenzschwingungen bei etwa 3500 und 3300 cm^{-1} beobachtet werden. Damit sind diese Frequenzen im Vergleich zu freien OH-Gruppen (3750 - 3600) zu den kleineren Wellen-

Tabelle 9 Wellenzahlen der Wasserbanden cm^{-1}

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_3(E)$	$\nu_4(E)$	
$[H_3O]_2[PtCl_6]\cdot 4H_2O$	3226	1070	2825	1695	(48)
$[H_3O]_2[PtCl_6]\cdot 4H_2O$	3380	1150	(2700)	1620	(49)
$[H_3O]_2[Pb(JO_3)_6]\cdot 4H_2O$	3400	1170	(Nujol)	1623	

zahlen hin verschoben und deuten so auf eine Verbrückung der H_2O-Moleküle hin. Dabei besteht ein Zusammenhang zwischen der Wellenzahl und der Länge der O—H···O Brücken. Frequenzen zwischen 3500 und 3100 cm^{-1} entsprechen Sauerstoff-Sauerstoffabständen von 2.7 bis 2.9 Å (50). In diesem Bereich befinden sich auch die berechneten O-O Abstände der Kristallwassermoleküle (siehe Tabelle 5, Seite 34). Neben der Verbrückung der Kristallwassermoleküle tritt im Zink- und Magnesiumhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat zusätzlich eine koordinative Bindung von vier der sechs Wassermoleküle an das zweiwertige Kation auf. Wie schon im Kapitel 4.3. beschrieben, wird die oktaedrische Koordination dieser Kationen nicht ausschließlich vom Kristallwasser sondern auch von Jodatsauerstoffatomen bewirkt. Für diese Anordnung gibt es bislang bei Hexahydraten keine Beispiele, daher können zum Vergleich der erhaltenen Banden lediglich Hexaquokomplexe des Zinks und Magnesiums herangezogen werden. Dazu eignen sich die Hydrate $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ und $MgSO_4\cdot 7H_2O$, die beide eine Konfiguration $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ aufweisen und eingehend schwingungsspektroskopisch untersucht wurden (51). Eine Übereinstimmung mit den Me^{II}-O Banden der vorliegenden Arbeit besteht jedoch nur für die Deformationsschwingung (O-Me-O), die als starke Ramanbande bei etwa 240 cm^{-1} sowohl in den Hexaquokomplexen wie auch in den Spektren der hydratisierten Hexajodatoplumbate(IV) auftritt. Die mangelnde Übereinstimmung der übrigen Wellenzahlen beruht sicherlich auf der Symmetrieerniedrigung beim Übergang vom regelmäßigen Oktaeder $[Me(H_2O)_6]^{2+}$ mit der Punktgruppe O_h zu einer quadratischen Bipyramide, Punktgruppe D_{4h}, mit chemisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen. Von den in der Tabelle 6 angegebenen Banden werden die folgenden Wellenzahlen den Me^{II}-O Schwingungen zugeordnet:

		$Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$	$Mg[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$
$\nu(Me^{II}\text{-}O)$	IR	370	380
	Ra	373, 302	370, 298
$\delta(O\text{-}Me^{II}\text{-}O)$	IR	235	252
	Ra	246	242

5.2. Diskussion der Banden

Mit den im vorigen Kapitel durchgeführten Zuordnungen werden fast alle Banden beschrieben, die in der Tabelle 6 angegeben sind. Lediglich die in allen Ramanspektren der untersuchten Hexajodatoplumbate(IV) auftretende Bande zwischen 604 und 590 cm^{-1}, die in den IR-Aufnahmen als Schulter im selben Bereich zu notieren ist, konnte nicht zugeordnet werden. Es wurde zunächst angenommen, daß diese Schwingung auf Jod-Sauerstoff-Jod Wechselwirkungen beruht, weil jedes Jodatom statt einer isoliert tetraedrischen eine stark verzerrte oktaedrische Koordination besitzt. Daher sollten J-O-J Schwingungen möglich sein, wenn eine partiell kovalente Verknüpfung der Jodatgruppen vorliegt. Bei der Untersuchung des hochsymmetrischen J_2O_5 konnten C. Duval und J. Lecomte (52) eine J-O-J Bande beobachten, die im Infrarotspektrum bei 597 cm^{-1} registriert wird. Ein Vergleich dieser Bande mit den vorliegenden Spektren erscheint jedoch kaum möglich, weil die J-O-J Brücke im J_2O_5 symmetrisch und in ihrem Bindungscharakter homogen ist, während sie in den Hexajodatometallaten(IV) wegen unterschiedlicher Bindung deutlich asymmetrisch ist. Die Länge der Brücke im J_2O_5 beträgt 3.9 Å, wie die später erfolgte Kristallstrukturaufklärung ergeben hat (68). Dieser Wert ist kleiner als die J-O-J Abstände im $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$, die zwischen 4.39 Å (J 2—O 2^I—J 1^I) und 4.89 Å (J 2—O 8—J 3) betragen. Daher kann eine Zuordnung der fraglichen Bande in Anlehnung an das Schwingungsspektrum des J_2O_5 nicht vorgenommen werden, weil der größere J-O-J Abstand eine Verschiebung der Bande zu den kleineren Wellenzahlen zur Folge haben muß.

Die endgültige Zuordnung der Bande bei etwa 600 cm^{-1} muß weiteren

Untersuchungen vorbehalten bleiben. Zur Zeit kann nur festgestellt werden, daß sie zu den Jodatschwingungen kristalliner Hexajodatoplumbate(IV) zu zählen ist, da das Ramanspektrum einer Hexajodatoblei(IV)-säurelösung diese Bande nicht zeigte. Auch die Schwingungsspektren des $K_4H_2J_2O_{10}$ und des $Na_2H_3JO_6$ (69) besitzen eine Bande bei 595 cm^{-1}, die zu den J-O Valenzschwingungen gezählt wird. Die strukturelle Verwandtschaft mit den vorliegenden Verbindungen ist durch die oktaedrische Koordination der Jodatome gegeben, die auch im $K_4H_2J_2O_{10}$ gefunden wird. Nach W. E. Dasent und T. C. Waddington (46) ist die im Vergleich zu einfachen Jodaten wie $NaJO_3$ und KJO_3 deutliche Verschiebung der Valenzfrequenzen bei den komplexen Hexajodatometallaten(IV) ebenfalls mit der oktaedrischen Koordination der Jodatome zu erklären. Allerdings postulieren die Autoren ein regelmäßiges Oktaeder, in dessen Mitte sich das Jod befindet. Diese Annahme konnte jedoch weder mit den von F. Schellhaas untersuchten Alkalihexajodatometallaten(IV) (12) noch durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt werden. Die ermittelte oktaedrische Koordination ist völlig unsymmetrisch, mit J-O Abständen, die innerhalb der Jodatgruppen beträchtlich variieren. Unterschiedliche Bindungslängen erklären auch die Verbreiterung der Metall-Sauerstoffbanden, die besonders in den Ramanspektren gut zu beobachten ist: Sowohl die Blei-Sauerstoffabstände (2.07, 2.19 Å) als auch die Zn-O Abstände (2.05, 2.22 Å) besitzen zwei diskrete Werte, die in den Schwingungsspektren zur Ausbildung von Schultern an den jeweiligen Metall-Sauerstoff-Banden führen.

Eine quantitative Auswertung der vorliegenden Molekülspektren zur Bestimmung der Kraftkonstanten mit den Methoden der Faktorgruppenanalyse kann zur Zeit nicht durchgeführt werden, weil die dafür nötigen Rechenprogramme noch nicht vorliegen. Dennoch sollen die Arbeiten in dieser Richtung fortgesetzt werden.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Infrarotspektren wurden auf Infrarotspektrometern der Fa. Beckman (IR 7, IR 11, IR 12) durchgeführt, der Meßbereich umfaßte die Wellenzahlen von 200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}. Die Ramanspektren wurden im Bereich von 200 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} auf

einem Gerät der Fa. Cary (Cary 82) aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Krypton-Laser (λ = 647.1 nm), die Leistung an der Probe betrug 100 mW.

6. Strukturdiskussion

6.1. Bindungsabstände und Winkel

Bereits in den vorangegangenen Kapiteln wurde deutlich, daß es sich bei der vorliegenden Kristallstruktur um ein relativ locker gepacktes Sauerstoffteilgitter handelt. Die Raumerfüllung der Elementarzelle beträgt 52 %, wenn lediglich die Volumina der Sauerstoffatome (r = 1.4 Å) berücksichtigt werden. Dieser Wert ist typisch für Jodatstrukturen, wie es die folgende Gegenüberstellung zeigt:

$Ce(JO_3)_4 \cdot H_2O$	52 %	(28)
$Ce(JO_3)_4$	53 %	(53)
$Zr(JO_3)_4$	52 %	(54)
$Ca(JO_3)_2 \cdot 6H_2O$	52 %	(58)
$K_2[Ge(JO_3)_6]$	51 %	(13)
$Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$	52 %	
$Mg[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$	50 %	

Auch die Jodsauerstoffabstände innerhalb der Jodatgruppen entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten. Dabei werden häufig Abweichungen von der trigonalen Symmetrie festgestellt, die durch unterschiedliche J-O Abstände verursacht werden. Trotz der triklinen Symmetrie der Elementarzelle von $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ sind jedoch die Verzerrungen der Jodatgruppen nur gering (siehe Tabelle 10). Auch die Strukturaufklärung der Jodsäure erbrachte unterschiedliche Bindungslängen innerhalb der Jodatgruppe (55):

J–O 1	1.81 Å
J–O 2	1.89 Å
J–O 3	1.80 Å

Tabelle 10 Winkel innerhalb der Jodatgruppen

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel (°)	Fehler (°)
O 1	O 2	O 3	59.6	0.5
O 2	O 1	O 3	59.2	0.5
O 1	O 3	O 2	61.2	0.5
O 1	J 1	O 2	100.4	0.6
O 1	J 1	O 3	96.6	0.6
O 2	J 1	O 3	97.2	0.6
O 4	O 5	O 6	58.2	0.6
O 5	O 4	O 6	60.2	0.6
O 4	O 6	O 5	61.6	0.6
O 4	J 2	O 5	98.2	0.7
O 4	J 2	O 6	95.1	0.6
O 5	J 2	O 6	100.8	0.8
O 7	O 8	O 9	60.3	0.5
O 8	O 7	O 9	59.8	0.5
O 7	O 9	O 8	59.8	0.5
O 7	J 3	O 8	97.7	0.6
O 7	J 3	O 9	98.8	0.6
O 8	J 3	O 9	99.1	0.6

Aus neueren Untersuchungen mit Hilfe der Neutronenbeugung resultieren die leicht veränderten J-O Abstände der HJO_3 von 1.78, 1.82 und 1.90 Å (56). Die Anordnung mit einem längeren und zwei kürzeren etwa gleich langen Jodsauerstoffbindungen wird häufig dann beobachtet, wenn eine koordinative Bindung eines Jodatsauerstoffatoms an ein anderes Atom eingegangen wird, wie dies beim $K_2[Ge(JO_3)_6]$ (13) und beim $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ der Fall ist. Gehen sogar zwei Jodatsauerstoffatome einer JO_3^- Gruppe eine koordinative Bindung ein, so kehren sich die Verhältnisse um: Zwei J-O Abstände sind größer und einer kleiner. Diese Anordnung wurde beim $Ce(JO_3)_4$ (53) und beim $Zr(JO_3)_4$ (54) gefunden, weil Ce^{4+} und Zr^{4+} genügend große Ionenra-

dien besitzen, um die Koordinationszahl acht zu betätigen. Das Blei betätigt in den Hexajodatoplumbaten(IV) jedoch die Koordinationszahl sechs, so daß nur je ein Sauerstoffatom einer Jodatgruppe koordinativ bindend wirkt. Dabei vergrößert sich der J-O Abstand in dem Maße, wie der kovalente Anteil der Me^{IV}-O Bindung zunimmt. Aus Leitfähigkeitsmessungen, wie sie z.B. mit Bleitetraacetat durchgeführt wurden, ist bekannt, daß Blei(IV)-Verbindungen merklich kovalente Blei-Sauerstoffbindungen aufweisen. Auch die Schwingungsspektren des Kaliumhexahydroxoplumbats(IV) (57) bestätigen kovalente Anteile der Pb(IV)—OH Bindung. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Molekülspektren zeigen ebenfalls, daß die Bindungen zwischen den Jodatsauerstoffatomen und dem sp^3d^2-hybridisierten Blei als teilweise kovalent angesehen werden müssen.

Neben der Verknüpfung mit Metallatomen weisen die Jodatsauerstoffatome auch Wechselwirkungen mit den Jodatomen benachbarter Jodatgruppen auf. Dies folgt aus der Tatsache, daß die langen J-O Abstände kürzer sind, als der van der Waals Abstand zwischen Jod und Sauerstoff (~3.5 Å). Dieser Umstand erklärt auch, warum selbst bei der reinen Jodsäure Verzerrungen der Jodatgruppe festgestellt werden. Die Jod-Sauerstoff-Wechselwirkungen, die vorwiegend auf elektrostatischer Anziehung beruhen dürften, sind typisch für Jodatstrukturen und bewirken die verzerrte oktaedrische Koordination der Jodatome. Dieser Befund gilt für die Jodsäure (46) ebenso wie für das $K_2[Ge(JO_3)_6]$ (13) und das $Ca(JO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (58). Die langen J-O Abstände betragen dabei zwischen 2.50 und 2.98 Å (13) bzw. 2.82 bis 2.90 Å (58), während für das $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ Werte zwischen 2.55 und 3.08 Å ermittelt wurden.

Die Bindungsverhältnisse am Zinkatom sind mit denen am Blei vergleichbar: Sechs Sauerstoffatome gehen koordinative Bindungen mit dem sp^3d^2-hybridisierten Zink ein, wobei die Zn-O Abstände wegen der Beteiligung der beiden Jodatsauerstoffatome O 1 und O 1 verschieden groß sind. Wegen der starken Bindung zum Jod können sich diese Sauerstoffatome nicht so weit dem Zink nähern, wie dies den relativ beweglicheren Wassermolekülen möglich ist. Daher ist der Zn-O 1 Abstand größer als die

übrigen Zn-O Abstände (siehe Tab. 5, Seite 34). In Übereinstimmung damit wird eine Aufweitung des J 1—O 1 Abstandes nicht festgestellt. Die starke positionelle Fixierung findet auch ihren Ausdruck im isotropen Temperaturfaktor von O 1, der nur halb so groß ist wie der von O 12. Die Wassermoleküle O 12 und O 12' besitzen allerdings besonders viel Raum für thermische Bewegungen, weil sie nicht am Aquokomplex des Zinks beteiligt sind.

Die Eigenwerte der thermischen Schwingungsellipsoide der Schweratome sind in der Tabelle 11 aufgeführt. Außerdem werden die Winkel zwischen

Tabelle 11 Thermische Schwingungsellipsoide der Schweratome

	Pb	Zn	J 1	J 2	J 3
r_1	0.0971	0.1015	0.1008	0.1105	0.1123
r_2	0.1083	0.1407	0.1280	0.1279	0.1179
r_3	0.1343	0.1494	0.1415	0.1459	0.1328
r_1e_1	104	111	92	97	89
r_1e_2	103	95	95	106	111
r_1e_3	20	22	6	18	21
r_2e_1	152	93	159	81	161
r_2e_2	110	6	111	19	108
r_2e_3	108	86	94	73	96
r_3e_1	67	22	69	11	71
r_3e_2	156	88	158	101	152
r_3e_3	97	68	94	86	110

Die ersten drei Zeilen enthalten die Eigenwerte r_i der Ellipsoidhauptachsen (r = Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat in [Å]). Die folgenden Zeilen geben die Winkel (auf ganze Zahlen gerundet) zwischen den Hauptachsen r_i und den Achsen eines orthogonalen Bezugssystems e_i an. Die folgenden Vektorbeziehungen beschreiben die Lage der orthogonalen zu den triklinen Achsen der Zelle:

$\vec{e_1} \parallel a \qquad \vec{e_2} \parallel b^* \qquad \vec{e_3} \parallel axb^*$

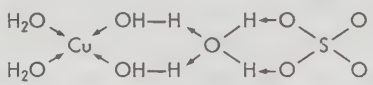
den Hauptachsen der Schwingungsellipsoide und einem orthogonalen Bezugssystem angegeben und somit die Richtungen der größten bzw. kleinsten Schwingungsamplituden beschrieben. Die Berechnung dieser Daten erfolgte mit dem Programm "ORFEE" (59). Die Tabelle 11 verdeutlicht, daß die Hauptachsen mit den größten Eigenwerten bei den Atomen Pb, J 1 und J 3 in etwa parallel zur b-Achse und bei J 2 und Zn fast parallel zur a-Achse verlaufen. Alle Schweratome zeigen ihre geringste thermische Schwingung in Richtung der c-Achse.

Da auch das Zeichenprogramm "ORTEP" (44) anisotrope Temperaturbewegungen berücksichtigt, werden diese Aussagen auch auf den Abbildungen 5, 6 und 7 deutlich. Die Eigenwerte der Hauptachsen a und c (r_2 und r_1) sind für das Blei fast gleich groß, so daß eine Parallelprojektion auf die a-c Ebene die Bleiatome kugelförmig erscheinen läßt (siehe Abb. 6, S. 31). Dagegen sind die Bleiatome in der Parallelprojektion auf die b-c Ebene (Abb. 7, S. 32) von elliptischer Form, weil r_3 größer ist als r_1.

6.2. Vergleich mit anderen Jodat- und Hydratstrukturen

Die in der Einleitung aufgeworfenen Fragen nach der Klassifizierung des Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrats sowie nach dem Einfluß des Kristallwassers auf die vorliegende Struktur können nun beantwortet werden: Wie durch die chemische Verwandtschaft mit den Alkalihexajodatometallaten(IV) schon zu erwarten war, ist auch das $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ zur Klasse der Koordinationspolymeren zu zählen. Dies kann auch aus der extremen Unlöslichkeit und dem reaktionsträgen Verhalten der Substanz geschlossen werden. So unterliegt z.B. eine Hexajodatoplumbat(IV)-Lösung sofort der Hydrolyse, wenn der Wassergehalt der Lösung die im Kapitel 2 beschriebenen Grenzen übersteigt. Das amorphe Produkt wird merklich langsamer hydrolysiert, während kristallines $Zn[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ sogar von reinem Wasser nur sehr zögernd angegriffen wird. Der Begriff des Koordinationspolymeren soll in diesem Zusammenhang anzeigen, daß die polymere Verknüpfung der einzelnen Baugruppen von partiell kovalenter Natur ist und auf Donor-Akzeptor-Wech-

selwirkungen beruht. Natürlich ist diese Definition nur sinnvoll, wenn die dabei entstehenden koordinativen Bindungen fest genug sind, um die chemischen Eigenschaften merklich zu verändern. Bei den Hexajodatoplumbaten(IV)-hexahydraten wird diese polymere Verknüpfung durch J—O→Pb, J—O→Me^{II} und H—O→Me^{II} Bindungen bewirkt. Zusätzlich treten koordinative Bindungen der Wassermoleküle auf, denen damit eindeutig gitterverfestigende Eigenschaften zukommen, trotz der notwendigen Unterscheidung zwischen Komplex- und Kristallwasser. Während die vier zur Koordinationssphäre des Zinks gehörenden Wassermoleküle ihre Donorelektronen zur Komplexbindung beisteuern, bilden die verbleibenden H_2O-Moleküle mit ihren Sauerstoffatomen Brückenbindungen zu den Wasserstoffatomen des Komplexwassers aus. Diese beiden Wassermoleküle (O 12 und O 12^{I}) sind im eigentlichen Sinne als Kristallwasser anzusprechen. Ihre Verknüpfung mit den Jodatgruppen wird durch Brückenbindung von Jodatsauerstoffatomen zu den Wasserstoffatomen des Kristallwassers bewirkt (O 12—O 6^{I}). Diese unterschiedlichen Funktionen des Wassers in einer Kristallstruktur sind auch beim $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bekannt, das die folgende Anordnung der Wassermoleküle aufweist (60):



Die Ähnlichkeit dieser Hydratstruktur mit der des $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$ ist beträchtlich: Das Pentahydrat des $CuSO_4$ kristallisiert triklin, während das wasserfreie Salz eine orthorhombische Elementarzelle besitzt. Diese Symmetrieerniedrigung ist ähnlich auffällig wie der Übergang von den rhomboedrisch kristallisierenden Alkalihexajodatometallaten(IV) zum hier untersuchten Hexahydrat. Auch das Kupferatom befindet sich wie das Zink der vorliegenden Struktur in einer Ebene mit vier Wassermolekülen und wird trotzdem oktaedrisch koordiniert, weil zusätzlich zwei Anionsauerstoffatome zur Komplexbindung am Metallatom beitragen. Diese oktaedrische Koordination mit chemisch unterschiedlichen Sauerstoffatomen ist typisch für viele Tetrahydrate wie $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (61), $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (62) und $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (63). Auch das Kupferhexafluorozirkonat(IV)-tetrahydrat, $Cu[ZrF_6] \cdot 4H_2O$ (64) weist eine

die Chemie dieser Koordinationsverbindungen ermöglichen.

Die von R. Frydrych erstmals dargestellte Hexajodatoblei(IV)-säure der Zusammensetzung $H_2[Pb(JO_3)_6]\cdot 6H_2O$ (9) kristallisiert in dünnen Blättchen, wobei unter dem Mikroskop die Erscheinung der "Farben dünner Blättchen" zu beobachten ist. Unter den im Kapitel 2 beschriebenen Darstellungsbedingungen gelang es zwar, größere und weniger dünne Kristalle zu züchten, jedoch konnten die auf einen Kristallträger aufgebrachten Individuen nicht justiert werden. Selbst zehnstündige Justieraufnahmen mit der Präzessionskamera erbrachten nur wenige schwache und undeutliche Reflexe, die eine Auswertung nicht erlaubten. Diese Tatsache, sowie der Umstand, daß auch die IR-Spektren der Hexajodatoblei(IV)-säure nur unter Schwierigkeiten anzufertigen waren, läßt vermuten, daß die Substanz nur unzureichend kristallisiert und daher zur Zeit noch nicht röntgenographischen Messungen zugänglich gemacht werden kann.

8. Zusammenfassung

Zinkhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrat kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Zellparametern a = 6.905 Å, b = 7.285 Å, c = 10.976 Å, $\alpha = 97.2^{\circ}$, $\beta = 104.15^{\circ}$ und $\gamma = 88.11^{\circ}$, Z = 1. Die Kristallstruktur wurde mit Diffraktometerdaten nach der Schweratommethode bestimmt und unter Berücksichtigung einer Absorptions- und Extinktionskorrektur bis zu einem konventionellen R-Wert von 4.9% verfeinert. Statistisch mathematische Untersuchungen bestätigten die Zentrosymmetrie der Elementarzelle und die Verwendung von isotropen Temperaturfaktoren für die Sauerstoffatome. Zur Indizierung von Pulveraufnahmen wurde ein Fortran-Programm erstellt, das zur Berechnung von Beugungswinkeln für alle vierzehn Bravais-Gittertypen dient.

Das Blei befindet sich im Symmetriezentrum eines fast regelmäßigen Oktaeders, das von je einem Sauerstoffatom der sechs Jodatgruppen gebildet wird. Die ermittelten Pb-O Abstände sowie die schwingungsspektroskopisch gefundene Pb-O Bande sind ein Beitrag zur Ermittlung des Bindungsgrades der Pb(IV)-O Bindung. Diese Blei(IV)-Sauerstoffbande konnte in den Molekülspektren von allen untersuchten Hexajodatoplumbaten(IV) im Bereich von 415 bis 440 cm^{-1} registriert werden. Die Banden der IR- und Ramanspektren des Zink- und Magnesiumhexajodatoplumbat(IV)-hexahydrats konnten zugeordnet werden.

Die Jodatome besitzen ebenfalls eine oktaedrische Koordination, die allerdings stark verzerrt ist. Bindungsabstände und Winkel stimmen mit denen bereits bekannter Jodatstrukturen überein.

Eine Besonderheit der Struktur ist die Koordinationssphäre des Zinks. Obwohl die Substanz als Hexahydrat theoretisch ein $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ Oktaeder bilden könnte, wie dies bei allen bisher bekannten Hexahydraten der Fall ist, umgeben nur vier Wassermoleküle das Zinkatom in einer Ebene. Die verbleibenden Wassermoleküle sind mit den Aquoliganden und Jodatsauerstoffatomen verbrückt. Die oktaedrische Koordination des Zinks wird durch vier Wassermoleküle und zwei Jodatsauerstoffatome erreicht, eine Anordnung, die bisher nur bei Tetrahydraten bekannt war.

9. Tabellenanhang

Tabelle 12 Pulverdiagramm des $Zn[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$

h	k	l	d	I/I_o	h	k	l	d	I/I_o
0	0	1	10.464	100	1	1	3	2.565	20
0	1	0	7.207	10	-2	1	3	2.514	8
1	0	0	6.656	50	-2	2	1	2.445	5
0	-1	1	6.343	5	0	1	4	2.391	5
0	1	1	5.672	3	-1	2	3	2.369	5
0	0	2	5.304	30	-2	-2	3	2.324	5
1	1	0	4.924	5					
-1	1	0	4.889	3					
-1	0	2	4.759	30					
0	-1	2	4.548	20					
1	-1	1	4.281	3					
-1	-1	2	4.199	15					
1	1	1	4.077	5					
1	0	2	3.725	30					
0	2	0	3.619	5					
0	-2	1	3.557	10					
0	0	3	3.528	30					
1	-1	2	3.425	20					
0	-1	3	3.332	80					
-1	-2	1	3.259	45					
1	2	0	3.191	25					
0	-2	2	3.167	20					
0	1	3	3.027	30					
-1	1	3	3.001	25					
1	2	1	2.880	10					
-2	0	3	2.784	10					
0	0	4	2.644	10					

Tabelle 13 Pulverdiagramm des $Mg[Pb(JO_3)_6] \cdot 6H_2O$

h	k	l	d	I/I_o	h	k	l	d	I/I_o
0	0	1	10.517	100	-2	2	0	2.520	10
0	1	0	7.249	10	2	1	2	2.453	10
1	0	1	5.374	40	2	-2	1	2.425	6
-1	0	2	4.792	20	1	-2	3	2.413	10
0	-1	2	4.626	30					
-1	-1	2	4.239	10					
0	1	2	4.059	5					
-1	1	2	3.742	20					
0	2	0	3.623	8					
1	-1	2	3.577	30					
-1	0	3	3.453	20					
0	-1	3	3.391	20					
-1	-1	3	3.312	20					
1	1	2	3.265	60					
-1	2	0	3.205	30					
0	-2	2	3.182	8					
1	2	0	3.172	10					
-1	2	1	3.071	20					
-2	-1	2	3.045	20					
0	1	3	3.008	20					
-1	1	3	2.963	10					
1	2	1	2.871	10					
1	-1	3	2.831	7					
-2	0	3	2.796	15					
-1	0	4	2.681	8					
2	-1	2	2.572	8					

Tabelle 14a Anisotrope Temperaturfaktoren der Schweratome

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb	1.236(43)	1.67 (25)	0.976(42)	-0.180(34)	0.264(32)	0.008(35)
J 1	1.643(50)	1.93 (26)	1.022(47)	0.074(39)	0.261(38)	-0.045(39)
J 2	2.077(55)	1.61 (26)	1.257(49)	0.072(41)	0.385(40)	0.051(40)
J 3	1.403(50)	1.64 (27)	1.325(48)	-0.050(39)	0.286(38)	-0.006(38)
Zn	2.18 (15)	1.98 (31)	1.19 (14)	-0.02 (12)	0.68 (11)	-0.06 (12)

Die U_{ij}-Werte sind mit 100 multipliziert.

Tabelle 14b Isotrope Temperaturfaktoren der Sauerstoffatome

	O 1	O 2	O 3	O 4	O 5	O 6
U [Å^2]	2.00(25)	2.25(27)	1.89(26)	2.33(27)	3.27(31)	2.96(29)

	O 7	O 8	O 9	O 10	O 11	O 12
U [Å^2]	2.24(26)	2.20(26)	2.36(27)	3.14(31)	3.02(30)	4.11(35)

Die U-Werte sind mit 100 multipliziert.

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die beiden letzten Stellen der Daten.

Tabelle 15 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Als unbeobachtet eingestufte Reflexe sind durch ein L hinter dem F_c-Wert gekennzeichnet.

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-8	0	8	930	902	-6	0	-3	511	565	4	0	1	635	688
-8	0	7	320	340	-6	0	-4	1283	1302	-4	0	-2	161	174
-8	0	6	535	536	-6	0	-5	505	511	-4	0	-3	970	1028
-8	0	5	416	411	-6	0	-6	609	622	4	0	4	1377	1369
-8	0	4	82	104 L	-6	0	-7	513	518	4	0	5	587	590
-8	0	3	269	325	5	0	-13	83	85 L	4	0	6	1058	1075
-8	0	2	971	961	-5	0	12	464	501	-4	0	-7	622	602
-8	0	1	367	358	-5	0	11	215	222	-4	0	-8	82	92 L
-8	0	0	364	414	-5	0	10	800	815	-4	0	-9	542	532
-8	0	-1	416	422	5	0	-9	79	96 L	-4	0	-10	1033	1048
8	0	2	80	89 L	-5	0	8	78	99 L	3	0	-13	82	119 L
-7	0	10	567	563	5	0	-7	77	104 L	-3	0	12	693	709
-7	0	9	188	187	-5	0	6	537	539	3	0	-11	155	159
-7	0	8	373	352	-5	0	5	76	118 L	3	0	-10	721	713
-7	0	7	165	163	-5	0	4	1292	1289	-3	0	9	80	104 L
-7	0	6	175	206	-5	0	3	185	203	3	0	-8	602	568
-7	0	5	286	307	-5	0	2	315	363	3	0	-7	278	255
-7	0	4	708	716	-5	0	1	70	124 L	3	0	-6	1254	1208
-7	0	3	164	161	-5	0	0	151	178	-3	0	5	331	330
-7	0	2	544	571	-5	0	-1	70	107 L	-3	0	4	1516	1500
7	0	-1	76	107 L	-5	0	-2	1193	1255	3	0	-3	284	290
7	0	0	83	92 L	-5	0	-3	132	158	-3	0	2	65	104 L
-7	0	-1	216	221	-5	0	-4	454	464	3	0	-1	277	292
-7	0	-2	529	533	5	0	5	84	100 L	-3	0	0	859	932
7	0	3	79	105 L	5	0	6	79	95 L	-3	0	-1	495	495
-7	0	-4	639	627	-5	0	-7	182	186	3	0	2	1540	1562
-7	0	-5	84	110 L	-5	0	-8	658	655	-3	0	-3	119	122
-6	0	12	1034	1040	-5	0	-9	173	150	-3	0	-4	302	341
-6	0	11	591	614	-4	0	13	362	411	3	0	5	73	106 L
-6	0	10	82	117 L	-4	0	12	1320	1410	3	0	6	491	501
-6	0	9	515	510	-4	0	11	866	871	-3	0	-7	162	168
-6	0	8	1056	1021	-4	0	10	248	276	-3	0	-8	945	955
-6	0	7	526	514	-4	0	9	686	674	3	0	9	160	144
-6	0	6	1300	1309	-4	0	8	1065	1049	-3	0	-10	345	378
-6	0	5	787	844	-4	0	7	765	714	-3	0	-11	82	87 L
-6	0	4	114	164	-4	0	6	2445	2380	2	0	-13	291	329
-6	0	3	566	586	-4	0	5	930	940	2	0	-12	1433	1527
-6	0	2	1386	1430	4	0	-4	151	154	-2	0	11	650	684
-6	0	1	534	596	4	0	-3	1012	1075	-2	0	10	427	433
-6	0	0	1082	1148	-4	0	2	1565	1687	-2	0	9	713	730
-6	0	-1	636	664	-4	0	1	656	702	-2	0	8	712	694
-6	0	-2	127	142	-4	0	0	1891	2092 E	-2	0	7	653	625

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
2	0	-6	2804	2664	0	0	-7	854	840	6	-1	5	81	102 L
-2	0	5	1296	1222	0	0	-6	2993	2922	6	-1	6	748	731
-2	0	4	176	177	0	0	-5	1487	1464	6	-1	7	990	937
2	0	-3	1619	1599	0	0	-4	1335	1256	5	-1	-12	83	105 L
-2	0	2	1203	1211	0	0	-3	1742	1631	5	-1	-11	81	123 L
-2	0	1	1111	1238	8	-1	-8	528	502	5	-1	-10	80	123 L
-2	0	0	2964	3238 E	8	-1	-7	86	148 L	5	-1	-9	980	972
-2	0	-1	946	999	8	-1	-6	671	658	5	-1	-8	192	209
2	0	2	83	131 L	8	-1	-5	912	910	5	-1	-7	501	511
2	0	3	1086	1091	8	-1	-4	489	481	5	-1	-6	137	156
2	0	4	1434	1392	8	-1	-3	594	597	5	-1	-5	452	464
-2	0	-5	1089	1052	8	-1	-2	544	527	5	-1	-4	255	267
2	0	6	2214	2164	8	-1	-1	81	80 L	5	-1	-3	942	983
-2	0	-7	483	462	8	-1	0	675	653	5	-1	-2	71	117 L
-2	0	-8	77	123 L	8	-1	1	941	927	5	-1	-1	731	778
-2	0	-9	678	716	8	-1	2	469	498	5	-1	0	236	254
-2	0	-10	1124	1168	7	-1	-10	83	80 L	5	-1	1	773	815
2	0	11	564	594	7	-1	-9	484	469	5	-1	2	72	99 L
-2	0	-12	897	962	7	-1	-8	124	129	5	-1	3	516	535
-1	0	13	82	127 L	7	-1	-7	487	487	5	-1	4	76	103 L
1	0	-12	594	631	7	-1	-6	80	87 L	5	-1	5	596	596
1	0	-11	137	161	7	-1	-5	605	598	5	-1	6	179	161
1	0	-10	369	368	7	-1	-4	117	89	5	-1	7	733	708
1	0	-9	159	168	7	-1	-3	301	280	5	-1	8	86	141 L
1	0	-8	1112	1079	7	-1	-2	165	202	5	-1	9	211	190
-1	0	7	72	107 L	7	-1	-1	613	599	4	-1	-13	141	128
1	0	-6	1080	1031	7	-1	0	77	87 L	4	-1	-12	555	583
1	0	-5	325	308	7	-1	1	675	690	4	-1	-11	81	142 L
-1	0	4	755	730	7	-1	2	111	130	4	-1	-10	627	628
-1	0	3	168	165	7	-1	3	81	92 L	4	-1	-9	1210	1203
1	0	2	1966	1921	7	-1	4	153	145	4	-1	-8	509	490
-1	0	-3	202	227	7	-1	5	412	403	4	-1	-7	569	530
1	0	4	636	597	6	-1	-11	531	524	4	-1	-6	1144	1114
1	0	5	244	183	6	-1	-10	510	521	4	-1	-5	636	627
1	0	6	745	691	6	-1	-9	1066	1031	4	-1	-4	886	879
1	0	7	251	237	6	-1	-8	690	651	4	-1	-3	1557	1611
-1	0	-8	1462	1455	6	-1	-7	242	208	4	-1	-2	478	510
-1	0	-9	189	181	6	-1	-6	958	947	4	-1	-1	436	450
-1	0	-10	79	93 L	6	-1	-5	855	870	4	-1	0	1096	1173
-1	0	-11	81	133 L	6	-1	-4	831	863	4	-1	1	951	1000
1	0	12	286	284	6	-1	-3	1044	1060	4	-1	2	903	930
1	0	13	83	101 L	6	-1	-2	612	645	4	-1	3	1180	1198
0	0	-13	431	469	6	-1	-1	297	303	4	-1	4	404	416
0	0	-12	1184	1258	6	-1	0	1081	1120	4	-1	5	375	377
0	0	11	700	741	6	-1	1	1001	1027	4	-1	6	819	822
0	0	10	822	841	6	-1	2	666	678	4	-1	7	907	881
0	0	-9	896	894	6	-1	3	610	600	4	-1	8	686	650
0	0	8	212	239	6	-1	4	450	460	4	-1	9	510	513

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
4	-1	10	323	329
3	-1	-13	82	87 L
3	-1	-12	226	248
3	-1	-11	81	137 L
3	-1	-10	358	355
3	-1	-9	1283	1277
3	-1	-8	76	99 L
3	-1	-7	224	214
3	-1	-6	401	388
3	-1	-5	303	286
3	-1	-4	466	446
3	-1	-3	1589	1620
3	-1	-2	65	102 L
3	-1	-1	64	97 L
3	-1	0	224	221
3	-1	1	717	763
3	-1	2	242	222
3	-1	3	1442	1459
3	-1	4	207	214
3	-1	5	635	629
3	-1	6	403	356
3	-1	7	731	709
3	-1	8	126	115
3	-1	9	573	563
3	-1	10	172	147
3	-1	11	477	463
2	-1	-13	82	87 L
2	-1	-12	384	403
2	-1	-11	200	215
2	-1	-10	672	706
2	-1	-9	1244	1248
2	-1	-8	270	290
2	-1	-7	238	230
2	-1	-6	895	864
2	-1	-5	216	165
2	-1	-4	1182	1139
2	-1	-3	2294	2282
2	-1	-2	616	595
2	-1	-1	390	413
2	-1	0	1428	1507
2	-1	1	133	129
2	-1	2	1607	1605
2	-1	3	2131	2090
2	-1	4	638	580
2	-1	5	656	623
2	-1	6	1070	1011
2	-1	7	638	640
2	-1	8	770	762
2	-1	9	884	871
2	-1	10	269	286
2	-1	11	314	336
2	-1	12	525	564
1	-1	-13	324	350
1	-1	-12	222	239
1	-1	-11	229	246
1	-1	-10	437	457
1	-1	-9	1406	1395
1	-1	-8	317	316
1	-1	-7	449	416
1	-1	-6	205	240
1	-1	-5	156	219
1	-1	-4	449	434
1	-1	-3	2398	2259
1	-1	-2	435	412
1	-1	-1	116	296 L
1	-1	3	1519	1873
1	-1	4	125	126
1	-1	5	637	551
1	-1	6	615	576
1	-1	7	682	683
1	-1	8	476	435
1	-1	9	1116	1096
1	-1	10	153	171
1	-1	11	311	332
1	-1	12	306	313
1	-1	13	470	486
0	-1	-13	327	330
0	-1	-12	306	314
0	-1	-11	485	498
0	-1	-10	631	663
0	-1	-9	1163	1155
0	-1	-8	390	384
0	-1	-7	75	150 L
0	-1	-6	620	615
0	-1	-5	891	832
0	-1	-4	1099	1053
0	-1	-3	1954	1925
0	-1	-2	438	429
0	-1	2	1182	1471
0	-1	3	1938	1776
0	-1	4	279	250
0	-1	5	71	121 L
0	-1	6	991	934
0	-1	7	108	118
0	-1	8	879	841
0	-1	9	1118	1105
0	-1	10	171	181
0	-1	11	304	339
0	-1	12	552	572
0	-1	13	267	284
-1	-1	-12	187	201
-1	-1	-11	133	216
-1	-1	-10	665	629
-1	-1	-9	1350	1336
-1	-1	-8	258	293
-1	-1	-7	740	723
-1	-1	-6	256	275
-1	-1	-5	329	361
-1	-1	-4	1600	1510
-1	-1	-3	2147	2075
-1	-1	-2	84	130 L
-1	-1	-1	610	595
-1	-1	1	127	126
-1	-1	2	1475	1429
-1	-1	3	2920	2682
-1	-1	4	235	193
-1	-1	5	747	660
-1	-1	6	471	462
-1	-1	7	364	376
-1	-1	8	661	653
-1	-1	9	1699	1685
-1	-1	10	78	95 L
-1	-1	11	78	129 L
-1	-1	12	354	376
-1	-1	13	289	318
-2	-1	-12	85	105 L
-2	-1	-11	599	619
-2	-1	-10	531	513
-2	-1	-9	565	586
-2	-1	-8	199	229
-2	-1	-7	379	387
-2	-1	-6	75	164 L
-2	-1	-5	956	1076
-2	-1	-4	994	1071
-2	-1	-3	942	970
-2	-1	-2	299	322
-2	-1	-1	64	122 L
-2	-1	0	560	576
-2	-1	1	1119	1159
-2	-1	2	1084	1065
-2	-1	3	1348	1320

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-2	-1	4	70	115 L	-4	-1	0	235	284	-6	-1	3	195	225
-2	-1	5	74	166 L	-4	-1	1	1009	1025	-6	-1	4	178	204
-2	-1	6	612	573	-4	-1	2	996	1026	-6	-1	5	247	263
-2	-1	7	382	366	-4	-1	3	774	802	-6	-1	6	235	240
-2	-1	8	922	910	-4	-1	4	150	156	-6	-1	7	709	682
-2	-1	9	1116	1089	-4	-1	5	105	122	-6	-1	8	461	432
-2	-1	10	154	139	-4	-1	6	111	111	-6	-1	9	337	349
-2	-1	11	292	309	-4	-1	7	782	753	-6	-1	10	82	101 L
-2	-1	12	369	409	-4	-1	8	902	878	-6	-1	11	159	163
-2	-1	13	80	83 L	-4	-1	9	759	761	-6	-1	12	84	95 L
-2	-1	14	482	497	-4	-1	10	79	96 L	-7	-1	-5	187	201
-3	-1	-11	186	180	-4	-1	11	79	114 L	-7	-1	-4	656	643
-3	-1	-10	677	705	-4	-1	12	236	229	-7	-1	-3	625	641
-3	-1	-9	972	996	-4	-1	13	277	301	-7	-1	-2	710	705
-3	-1	-8	505	495	-5	-1	-8	528	504	-7	-1	-1	1222	1210
-3	-1	-7	1221	1175	-5	-1	-7	1218	1190	-7	-1	0	263	270
-3	-1	-6	294	287	-5	-1	-6	208	235	-7	-1	1	272	234
-3	-1	-5	160	190	-5	-1	-5	78	94 L	-7	-1	2	856	851
-3	-1	-4	978	983	-5	-1	-4	820	819	-7	-1	3	972	935
-3	-1	-3	1902	1915	-5	-1	-3	985	1015	-7	-1	4	593	568
-3	-1	-2	253	264	-5	-1	-2	642	691	-7	-1	5	1194	1152
-3	-1	-1	1355	1423	-5	-1	-1	1368	1418	-7	-1	6	167	169
-3	-1	0	186	244	-5	-1	0	302	324	-7	-1	7	148	124
-3	-1	1	207	218	-5	-1	1	190	228	-7	-1	8	847	820
-3	-1	2	934	971	-5	-1	2	1187	1247	-7	-1	9	865	823
-3	-1	3	2013	2014	-5	-1	3	1364	1406	-7	-1	10	401	384
-3	-1	4	404	394	-5	-1	4	350	363	-8	-1	-2	217	219
-3	-1	5	888	853	-5	-1	5	1100	1091	-8	-1	-1	507	484
-3	-1	6	406	404	-5	-1	6	317	324	-8	-1	0	271	270
-3	-1	7	74	109 L	-5	-1	7	78	117 L	-8	-1	1	461	416
-3	-1	8	1151	1065	-5	-1	8	1007	945	-8	-1	2	231	233
-3	-1	9	1464	1425	-5	-1	9	1243	1239	-8	-1	3	138	147
-3	-1	10	196	190	-5	-1	10	167	186	-8	-1	4	227	196
-3	-1	11	372	363	-5	-1	11	673	659	-8	-1	5	463	437
-3	-1	12	388	404	-5	-1	12	264	277	-8	-1	6	293	283
-3	-1	13	237	214	-5	-1	13	159	172	-8	-1	7	531	492
-4	-1	-10	354	368	-6	-1	-7	593	574	-8	-1	8	306	288
-4	-1	-9	219	231	-6	-1	-6	183	200	8	-2	-7	135	150
-4	-1	-8	241	222	-6	-1	-5	650	646	8	-2	-6	199	200
-4	-1	-7	536	548	-6	-1	-4	392	378	8	-2	-5	175	133
-4	-1	-6	78	98 L	-6	-1	-3	78	105 L	8	-2	-4	334	307
-4	-1	-5	775	764	-6	-1	-2	292	304	8	-2	-3	303	281
-4	-1	-4	707	717	-6	-1	-1	576	548	8	-2	-2	502	494
-4	-1	-3	583	588	-6	-1	0	259	288	8	-2	-1	184	201
-4	-1	-2	237	257	-6	-1	1	911	934	8	-2	0	81	86 L
-4	-1	-1	539	552	-6	-1	2	584	583	8	-2	1	82	115 L

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
7	-2	-9	834	815
7	-2	-8	706	685
7	-2	-7	714	685
7	-2	-6	747	713
7	-2	-5	477	471
7	-2	-4	79	90 L
7	-2	-3	1035	1029
7	-2	-2	1020	1017
7	-2	-1	506	501
7	-2	0	619	617
7	-2	1	450	498
7	-2	2	80	89 L
7	-2	3	845	832
7	-2	4	901	873
7	-2	5	195	217
6	-2	-11	399	390
6	-2	-10	528	498
6	-2	-9	218	203
6	-2	-8	314	282
6	-2	-7	81	94 L
6	-2	-6	485	451
6	-2	-5	500	506
6	-2	-4	615	619
6	-2	-3	407	411
6	-2	-2	678	684
6	-2	-1	186	213
6	-2	0	342	311
6	-2	1	321	310
6	-2	2	396	413
6	-2	3	357	369
6	-2	4	631	623
6	-2	5	201	231
6	-2	6	131	125
6	-2	7	86	121 L
5	-2	-12	944	972
5	-2	-11	308	333
5	-2	-10	81	96 L
5	-2	-9	925	906
5	-2	-8	714	717
5	-2	-7	962	926
5	-2	-6	1190	1183
5	-2	-5	368	383
5	-2	-4	74	92 L
5	-2	-3	1299	1354
5	-2	-2	1082	1144
5	-2	-1	886	908
5	-2	0	915	968
5	-2	1	576	530
5	-2	2	74	92 L
5	-2	3	1375	1397
5	-2	4	1030	986
5	-2	5	628	627
5	-2	6	639	635
5	-2	7	454	472
5	-2	8	84	80 L
5	-2	9	958	907
4	-2	-12	653	647
4	-2	-11	489	497
4	-2	-10	475	489
4	-2	-9	80	124 L
4	-2	-8	118	123
4	-2	-7	187	185
4	-2	-6	790	768
4	-2	-5	935	942
4	-2	-4	705	697
4	-2	-3	69	118 L
4	-2	-2	285	348
4	-2	-1	67	101 L
4	-2	0	684	715
4	-2	1	719	734
4	-2	2	810	846
4	-2	3	373	368
4	-2	4	394	431
4	-2	5	218	229
4	-2	6	357	347
4	-2	7	444	441
4	-2	8	603	598
4	-2	9	314	299
4	-2	10	369	378
3	-2	-13	893	943
3	-2	-12	1100	1150
3	-2	-11	382	395
3	-2	-10	274	285
3	-2	-9	1003	1001
3	-2	-8	521	512
3	-2	-7	1614	1544
3	-2	-6	1709	1633
3	-2	-5	554	536
3	-2	-4	70	101 L
3	-2	-3	1923	1927
3	-2	-2	968	1008
3	-2	-1	1814	1890
3	-2	0	1854	1977
3	-2	1	637	643
3	-2	2	68	105 L
3	-2	3	1949	1935
3	-2	4	1567	1525
3	-2	5	1299	1252
3	-2	6	1347	1283
3	-2	7	449	450
3	-2	8	138	142
3	-2	9	1222	1232
3	-2	10	953	948
3	-2	11	531	535
2	-2	-13	229	248
2	-2	-12	687	699
2	-2	-11	508	526
2	-2	-10	150	193
2	-2	-9	291	315
2	-2	-8	576	553
2	-2	-7	270	273
2	-2	-6	979	934
2	-2	-5	967	901
2	-2	-4	1031	998
2	-2	-3	504	472
2	-2	-2	453	470
2	-2	-1	146	195
2	-2	0	668	738
2	-2	1	1121	1151
2	-2	2	1197	1156
2	-2	3	108	107
2	-2	4	474	468
2	-2	5	145	174
2	-2	6	643	626
2	-2	7	887	825
2	-2	8	539	517
2	-2	9	353	375
2	-2	10	312	321
2	-2	11	163	182
2	-2	12	263	309
1	-2	-13	964	1023
1	-2	-12	1049	1115
1	-2	-11	614	627
1	-2	-10	538	550
1	-2	-9	826	865
1	-2	-8	269	278
1	-2	-7	1854	1845
1	-2	-6	2136	2101

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
1	-2	-5	867	861	-1	-2	-6	1893	1819	-3	-2	-7	1252	1260
1	-2	-4	279	297	-1	-2	-5	973	942	-3	-2	-6	1090	1087
1	-2	-3	1215	1168	-1	-2	-4	866	826	-3	-2	-5	1174	1132
1	-2	-2	806	825	-1	-2	-3	1159	1145	-3	-2	-4	1308	1304
1	-2	-1	2513	2667	-1	-2	-2	68	115 L	-3	-2	-3	838	843
1	-2	0	2401	2593 E	-1	-2	-1	2310	2393	-3	-2	-2	104	137
1	-2	1	236	205	-1	-2	0	2512	2580	-3	-2	-1	2115	2162
1	-2	2	70	136 L	-1	-2	1	836	849	-3	-2	0	1849	1936
1	-2	3	1839	1725	-1	-2	2	550	536	-3	-2	1	1173	1197
1	-2	4	943	889	-1	-2	3	1546	1467	-3	-2	2	1174	1241
1	-2	5	2051	1916	-1	-2	4	314	318	-3	-2	3	997	965
1	-2	6	1673	1618	-1	-2	5	2303	2180	-3	-2	4	72	115 L
1	-2	7	377	375	-1	-2	6	2000	1938	-3	-2	5	2411	2315
1	-2	8	77	118 L	-1	-2	7	587	577	-3	-2	6	1840	1740
1	-2	9	1350	1346	-1	-2	8	403	399	-3	-2	7	456	431
1	-2	10	708	706	-1	-2	9	1159	1160	-3	-2	8	549	542
1	-2	11	849	866	-1	-2	10	670	676	-3	-2	9	809	832
1	-2	12	833	857	-1	-2	11	1261	1291	-3	-2	10	352	348
1	-2	13	255	266	-1	-2	12	997	1074	-3	-2	11	1314	1342
0	-2	-12	409	488	-1	-2	13	199	244	-3	-2	12	957	1014
0	-2	-11	185	249	-2	-2	-11	202	189	-3	-2	13	161	291
0	-2	-10	188	193	-2	-2	-10	427	440	-4	-2	-9	477	469
0	-2	-9	407	431	-2	-2	-9	514	544	-4	-2	-8	521	503
0	-2	-8	735	726	-2	-2	-8	580	582	-4	-2	-7	391	372
0	-2	-4	75	104 L	-2	-2	-7	492	480	-4	-2	-6	186	178
0	-2	-3	996	932	-2	-2	-6	767	735	-4	-2	-5	76	103 L
0	-2	-2	207	281	-2	-2	-5	472	473	-4	-2	-4	654	666
0	-2	-1	643	661	-2	-2	-4	354	345	-4	-2	-3	794	803
0	-2	0	1355	1340	-2	-2	-3	962	913	-4	-2	-2	784	795
0	-2	1	1605	1697	-2	-2	-2	736	774	-4	-2	-1	563	588
0	-2	2	624	648	-2	-2	-1	739	739	-4	-2	0	712	726
0	-2	3	237	203	-2	-2	0	639	658	-4	-2	1	138	160
0	-2	4	185	160	-2	-2	1	441	449	-4	-2	2	432	485
0	-2	5	286	273	-2	-2	2	685	697	-4	-2	3	974	981
0	-2	6	997	974	-2	-2	3	1196	1155	-4	-2	4	467	470
0	-2	7	882	837	-2	-2	4	860	800	-4	-2	5	448	421
0	-2	8	771	756	-2	-2	5	567	542	-4	-2	6	940	912
0	-2	9	295	306	-2	-2	6	936	878	-4	-2	7	452	419
0	-2	10	79	158 L	-2	-2	7	984	958	-4	-2	8	77	102 L
0	-2	11	147	157	-2	-2	8	621	593	-4	-2	9	343	345
0	-2	12	451	487	-2	-2	9	351	353	-4	-2	10	301	293
0	-2	13	510	545	-2	-2	10	166	191	-4	-2	11	397	405
-1	-2	-12	770	813	-2	-2	11	242	257	-4	-2	12	552	569
-1	-2	-11	692	695	-2	-2	12	625	642	-4	-2	13	304	341
-1	-2	-10	841	835	-2	-2	13	633	669	-5	-2	-8	86	99 L
-1	-2	-9	436	474	-3	-2	-10	862	870	-5	-2	-7	851	853
-1	-2	-8	78	104 L	-3	-2	-9	344	341	-5	-2	-6	514	512
-1	-2	-7	1767	1706	-3	-2	-8	83	118 L	-5	-2	-5	868	876

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-5	-2	-4	956	972
-5	-2	-3	330	355
-5	-2	-2	73	98 L
-5	-2	-1	1351	1376
-5	-2	0	1073	1117
-5	-2	1	880	908
-5	-2	2	930	951
-5	-2	3	361	370
-5	-2	4	73	97 L
-5	-2	5	1556	1521
-5	-2	6	1103	1078
-5	-2	7	567	581
-5	-2	8	681	647
-5	-2	9	318	303
-5	-2	10	80	90 L
-5	-2	11	1148	1180
-5	-2	12	764	783
-5	-2	13	334	307
-6	-2	-6	85	104 L
-6	-2	-5	259	227
-6	-2	-4	688	684
-6	-2	-3	536	531
-6	-2	-2	185	211
-6	-2	-1	356	370
-6	-2	0	278	259
-6	-2	1	227	250
-6	-2	2	673	674
-6	-2	3	498	520
-6	-2	4	287	288
-6	-2	5	480	487
-6	-2	6	361	345
-6	-2	7	80	93 L
-6	-2	8	304	318
-6	-2	9	402	386
-6	-2	10	349	347
-6	-2	11	369	380
-6	-2	12	430	420
-7	-2	-4	754	724
-7	-2	-3	81	100 L
-7	-2	-2	80	145 L
-7	-2	-1	799	785
-7	-2	0	478	463
-7	-2	1	849	817
-7	-2	2	935	930
-7	-2	3	259	252
-7	-2	4	78	90 L
-7	-2	5	1079	1045
-7	-2	6	678	645
-7	-2	7	788	747
-7	-2	8	788	741
-7	-2	9	207	218
-7	-2	10	85	82 L
-8	-2	-1	188	228
-8	-2	0	81	91 L
-8	-2	1	308	285
-8	-2	2	530	501
-8	-2	3	381	360
-8	-2	4	156	142
-8	-2	5	321	257
-8	-2	6	199	221
-8	-2	7	229	210
-8	-2	8	410	386
8	-3	-5	337	311
8	-3	-4	156	162
8	-3	-3	82	73 L
8	-3	-2	163	160
8	-3	-1	384	371
8	-3	0	538	526
7	-3	-8	86	78 L
7	-3	-7	121	88
7	-3	-6	808	807
7	-3	-5	834	817
7	-3	-4	251	247
7	-3	-3	679	683
7	-3	-2	137	112
7	-3	-1	177	169
7	-3	0	961	961
7	-3	1	861	845
7	-3	2	174	159
7	-3	3	480	472
7	-3	4	229	229
6	-3	-10	368	355
6	-3	-9	420	409
6	-3	-8	234	256
6	-3	-7	471	454
6	-3	-6	622	622
6	-3	-5	303	312
6	-3	-4	301	322
6	-3	-3	223	218
6	-3	-2	190	191
6	-3	-1	502	546
6	-3	0	795	810
6	-3	1	364	376
6	-3	2	77	85 L
6	-3	3	221	208
6	-3	4	148	152
6	-3	5	350	360
6	-3	6	642	634
5	-3	-11	456	449
5	-3	-10	518	513
5	-3	-9	919	907
5	-3	-8	206	227
5	-3	-7	80	109 L
5	-3	-6	927	920
5	-3	-5	719	717
5	-3	-4	554	535
5	-3	-3	1073	1111
5	-3	-2	289	272
5	-3	-1	116	120
5	-3	0	1175	1243
5	-3	1	914	955
5	-3	2	443	473
5	-3	3	947	961
5	-3	4	78	110 L
5	-3	5	137	199
5	-3	6	1062	1042
5	-3	7	933	910
5	-3	8	195	217
4	-3	-12	409	385
4	-3	-11	83	114 L
4	-3	-10	738	721
4	-3	-9	560	556
4	-3	-8	302	273
4	-3	-7	362	354
4	-3	-6	682	655
4	-3	-5	75	99 L
4	-3	-4	507	508
4	-3	-3	583	617
4	-3	-2	405	436
4	-3	-1	659	698
4	-3	0	690	688
4	-3	1	343	369
4	-3	2	196	208
4	-3	3	437	433
4	-3	4	366	375
4	-3	5	534	547
4	-3	6	978	934
4	-3	7	388	359
4	-3	8	84	112 L
4	-3	9	182	178
4	-3	10	170	161
3	-3	-12	353	354
3	-3	-11	319	307
3	-3	-10	765	786
3	-3	-9	1128	1126
3	-3	-8	119	170
3	-3	-7	191	188

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
3	-3	-6	824	808	1	-3	-7	322	312	-1	-3	-9	616	627
3	-3	-5	671	648	1	-3	-6	113	122	-1	-3	-8	102	155 L
3	-3	-4	968	945	1	-3	-5	156	163	-1	-3	-7	321	295
3	-3	-3	1725	1741	1	-3	-4	1022	990	-1	-3	-6	98	109 L
3	-3	-2	467	523	1	-3	-3	1741	1679	-1	-3	-5	95	101 L
3	-3	-1	67	120 L	1	-3	-2	1002	980	-1	-3	-4	1167	1160
3	-3	0	851	900	1	-3	-1	66	116 L	-1	-3	-3	1115	1111
3	-3	1	795	857	1	-3	0	800	806	-1	-3	-2	325	330
3	-3	2	880	880	1	-3	1	156	171	-1	-3	-1	729	695
3	-3	3	1321	1303	1	-3	2	960	907	-1	-3	0	416	432
3	-3	4	579	616	1	-3	3	1381	1290	-1	-3	1	183	192
3	-3	5	154	146	1	-3	4	829	771	-1	-3	2	1320	1364
3	-3	6	1017	1000	1	-3	5	106	109	-1	-3	3	1570	1591
3	-3	7	731	691	1	-3	6	774	719	-1	-3	4	947	935
3	-3	8	471	439	1	-3	7	384	379	-1	-3	5	573	602
3	-3	9	671	666	1	-3	8	607	612	-1	-3	6	242	262
3	-3	10	85	176 L	1	-3	9	801	847	-1	-3	7	272	280
3	-3	11	85	110 L	1	-3	10	422	429	-1	-3	8	907	931
2	-3	-12	244	274	1	-3	11	164	141	-1	-3	9	882	892
2	-3	-11	154	135	1	-3	12	570	606	-1	-3	10	678	664
2	-3	-10	888	924	0	-3	-12	124	150	-1	-3	11	81	126 L
2	-3	-9	725	729	0	-3	-11	83	102 L	-1	-3	12	403	453
2	-3	-8	131	147	0	-3	-10	1177	1241	-1	-3	13	231	258
2	-3	-7	149	171	0	-3	-9	802	835	-2	-3	-11	86	91 L
2	-3	-6	551	543	0	-3	-8	185	195	-2	-3	-10	1026	1040
2	-3	-5	158	166	0	-3	-7	370	378	-2	-3	-9	562	573
2	-3	-4	1480	1432	0	-3	-6	589	591	-2	-3	-8	467	450
2	-3	-3	941	949	0	-3	-5	140	189	-2	-3	-7	560	547
2	-3	-2	287	247	0	-3	-4	2085	2058	-2	-3	-6	78	108 L
2	-3	-1	337	332	0	-3	-3	1230	1200	-2	-3	-5	118	107
2	-3	0	1161	1223	0	-3	-2	198	205	-2	-3	-4	1748	1737
2	-3	1	335	334	0	-3	-1	156	171	-2	-3	-3	945	945
2	-3	2	1294	1243	0	-3	0	983	965	-2	-3	-2	479	475
2	-3	3	832	811	0	-3	1	385	401	-2	-3	-1	721	728
2	-3	4	373	349	0	-3	2	1444	1561	-2	-3	0	329	373
2	-3	5	502	462	0	-3	3	1224	1242	-2	-3	1	68	118 L
2	-3	6	1360	1291	0	-3	4	199	208	-2	-3	2	2052	2050
2	-3	7	375	390	0	-3	5	202	246	-2	-3	3	1375	1359
2	-3	8	540	537	0	-3	6	756	724	-2	-3	4	212	236
2	-3	9	615	617	0	-3	7	158	189	-2	-3	5	297	262
2	-3	10	289	279	0	-3	8	1027	1026	-2	-3	6	790	791
2	-3	11	222	201	0	-3	9	788	795	-2	-3	7	138	137
2	-3	12	749	779	0	-3	10	334	361	-2	-3	8	1392	1377
1	-3	-12	140	137	0	-3	11	105	178 L	-2	-3	9	863	874
1	-3	-11	82	89 L	0	-3	12	696	732	-2	-3	10	159	116
1	-3	-10	699	725	0	-3	13	188	189	-2	-3	11	163	160
1	-3	-9	983	977	-1	-3	-11	108	160 L	-2	-3	12	626	661
1	-3	-8	348	355	-1	-3	-10	598	620	-2	-3	13	193	177

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-3	-3	-10	484	490
-3	-3	-9	293	293
-3	-3	-8	84	98 L
-3	-3	-7	427	422
-3	-3	-6	564	564
-3	-3	-5	173	177
-3	-3	-4	786	764
-3	-3	-3	851	877
-3	-3	-2	452	455
-3	-3	-1	467	464
-3	-3	0	539	553
-3	-3	1	146	144
-3	-3	2	1149	1142
-3	-3	3	991	995
-3	-3	4	707	683
-3	-3	5	168	146
-3	-3	6	201	200
-3	-3	7	150	165
-3	-3	8	916	904
-3	-3	9	518	516
-3	-3	10	530	545
-3	-3	11	126	126
-3	-3	12	80	91 L
-3	-3	13	81	87 L
-4	-3	-9	501	472
-4	-3	-8	724	729
-4	-3	-7	765	765
-4	-3	-6	80	117 L
-4	-3	-5	182	164
-4	-3	-4	1386	1403
-4	-3	-3	891	916
-4	-3	-2	905	916
-4	-3	-1	857	874
-4	-3	0	362	369
-4	-3	1	451	471
-4	-3	2	1952	1980
-4	-3	3	1061	1044
-4	-3	4	681	698
-4	-3	5	825	803
-4	-3	6	647	613
-4	-3	7	348	331
-4	-3	8	1570	1542
-4	-3	9	784	777
-4	-3	10	210	206
-4	-3	11	424	440
-4	-3	12	431	428
-4	-3	13	126	162
-5	-3	-7	253	279
-5	-3	-6	718	723
-5	-3	-5	261	286
-5	-3	-4	379	385
-5	-3	-3	205	225
-5	-3	-2	122	106
-5	-3	-1	209	210
-5	-3	0	784	791
-5	-3	1	357	334
-5	-3	2	762	790
-5	-3	3	382	386
-5	-3	4	184	223
-5	-3	5	399	418
-5	-3	6	535	521
-5	-3	7	176	182
-5	-3	8	677	670
-5	-3	9	515	514
-5	-3	10	314	330
-5	-3	11	269	273
-5	-3	12	231	249
-6	-3	-6	85	96 L
-6	-3	-5	262	275
-6	-3	-4	984	980
-6	-3	-3	501	514
-6	-3	-2	861	869
-6	-3	-1	708	725
-6	-3	0	123	149
-6	-3	1	226	253
-6	-3	2	1338	1347
-6	-3	3	684	692
-6	-3	4	729	715
-6	-3	5	699	688
-6	-3	6	180	214
-6	-3	7	296	263
-6	-3	8	1325	1244
-6	-3	9	709	681
-6	-3	10	412	403
-6	-3	11	456	450
-7	-3	-3	125	87
-7	-3	-2	246	248
-7	-3	-1	330	336
-7	-3	0	622	604
-7	-3	1	155	157
-7	-3	2	262	246
-7	-3	3	201	213
-7	-3	4	149	129
-7	-3	5	325	314
-7	-3	6	610	575
-7	-3	7	84	117 L
-7	-3	8	492	441
-7	-3	9	217	196
-7	-3	10	131	93
-8	-3	0	82	105 L
-8	-3	1	330	310
-8	-3	2	816	770
-8	-3	3	569	534
-8	-3	4	877	828
-8	-3	5	683	651
-8	-3	6	154	107
-8	-3	7	314	300
7	-4	-7	122	78
7	-4	-6	86	75 L
7	-4	-5	438	423
7	-4	-4	259	266
7	-4	-3	659	661
7	-4	-2	82	78 L
7	-4	-1	203	218
7	-4	0	81	79 L
7	-4	1	323	327
7	-4	2	200	176
7	-4	3	587	544
6	-4	-9	915	882
6	-4	-8	685	664
6	-4	-7	629	599
6	-4	-6	818	831
6	-4	-5	81	88 L
6	-4	-4	524	522
6	-4	-3	1163	1155
6	-4	-2	767	772
6	-4	-1	334	335
6	-4	0	812	818
6	-4	1	80	141 L
6	-4	2	445	428
6	-4	3	1131	1084
6	-4	4	721	696
6	-4	5	87	193 L
6	-4	6	603	570
5	-4	-10	303	315
5	-4	-9	483	473
5	-4	-8	86	83 L
5	-4	-7	248	258
5	-4	-6	196	212
5	-4	-5	748	752
5	-4	-4	385	387
5	-4	-3	674	706
5	-4	-2	156	137
5	-4	-1	75	142 L

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
5	-4	0	75	86 L
5	-4	1	636	651
5	-4	2	416	427
5	-4	3	719	700
5	-4	4	126	143 L
5	-4	5	129	89 L
5	-4	6	128	117 L
5	-4	7	389	346
5	-4	8	230	184
4	-4	-11	129	145 L
4	-4	-10	525	532
4	-4	-9	827	823
4	-4	-8	790	780
4	-4	-7	1092	1035
4	-4	-6	1150	1117
4	-4	-5	151	173
4	-4	-4	803	795
4	-4	-3	1321	1331
4	-4	-2	1064	1098
4	-4	-1	1018	1046
4	-4	0	1085	1087
4	-4	1	204	217
4	-4	2	719	708
4	-4	3	1511	1493
4	-4	4	919	887
4	-4	5	586	550
4	-4	6	848	798
4	-4	7	86	89 L
4	-4	8	520	513
4	-4	9	1069	1047
3	-4	-11	523	531
3	-4	-10	273	306
3	-4	-9	145	136
3	-4	-8	350	331
3	-4	-7	747	725
3	-4	-6	148	160
3	-4	-5	911	889
3	-4	-4	518	537
3	-4	-3	664	643
3	-4	-2	397	419
3	-4	-1	654	672
3	-4	0	71	95 L
3	-4	1	1124	1160
3	-4	2	358	371
3	-4	3	833	769
3	-4	4	248	241
3	-4	5	80	99 L
3	-4	6	81	91 L
3	-4	7	716	693
3	-4	8	194	203
3	-4	9	592	556
3	-4	10	86	104 L
2	-4	-11	85	83 L
2	-4	-10	634	664
2	-4	-9	522	563
2	-4	-8	710	725
2	-4	-7	1680	1643
2	-4	-6	1446	1395
2	-4	-5	239	221
2	-4	-4	863	833
2	-4	-3	1402	1391
2	-4	-2	1264	1297
2	-4	-1	1802	1872
2	-4	0	1488	1533
2	-4	1	287	319
2	-4	2	1019	988
2	-4	3	1610	1497
2	-4	4	1254	1171
2	-4	5	1181	1092
2	-4	6	1182	1118
2	-4	7	180	205
2	-4	8	736	708
2	-4	9	1064	1070
2	-4	10	674	686
2	-4	11	547	583
1	-4	-11	347	368
1	-4	-10	252	267
1	-4	-9	200	221
1	-4	-8	478	464
1	-4	-7	883	876
1	-4	-6	128	140
1	-4	-5	980	948
1	-4	-4	417	408
1	-4	-3	155	172
1	-4	-2	228	221
1	-4	-1	966	967
1	-4	0	70	106 L
1	-4	1	1356	1256
1	-4	2	308	268
1	-4	3	547	509
1	-4	4	369	345
1	-4	5	773	724
1	-4	6	215	235
1	-4	7	998	985
1	-4	8	343	349
1	-4	9	540	543
1	-4	10	235	222
1	-4	11	223	234
1	-4	12	124	133
0	-4	-11	289	295
0	-4	-10	621	640
0	-4	-9	172	208
0	-4	-8	608	605
0	-4	-7	1617	1621
0	-4	-6	1321	1300
0	-4	-5	79	105 L
0	-4	-4	1149	1116
0	-4	-3	566	548
0	-4	-2	1142	1125
0	-4	-1	2085	2194
0	-4	0	1944	1890
0	-4	1	196	242
0	-4	2	1328	1452
0	-4	3	1033	1103
0	-4	4	1079	1077
0	-4	5	1885	1906
0	-4	6	1323	1312
0	-4	7	221	231
0	-4	8	860	828
0	-4	9	1081	1092
0	-4	10	727	732
0	-4	11	877	885
0	-4	12	611	654
-1	-4	-11	87	122 L
-1	-4	-10	86	82 L
-1	-4	-9	457	462
-1	-4	-8	338	348
-1	-4	-7	933	939
-1	-4	-6	82	94 L
-1	-4	-5	598	558
-1	-4	-4	217	224
-1	-4	-3	459	426
-1	-4	-2	606	595
-1	-4	-1	1524	1515
-1	-4	0	69	129 L
-1	-4	1	929	916
-1	-4	2	533	569
-1	-4	3	75	108 L
-1	-4	4	251	254
-1	-4	5	1220	1242
-1	-4	6	76	95 L
-1	-4	7	957	958
-1	-4	8	295	319
-1	-4	9	275	267

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-1	-4	10	81	116 L
-1	-4	11	511	510
-1	-4	12	81	97 L
-1	-4	13	545	585
-2	-4	-10	766	767
-2	-4	-9	87	92 L
-2	-4	-8	506	495
-2	-4	-7	1264	1246
-2	-4	-6	1103	1095
-2	-4	-5	413	398
-2	-4	-4	1065	1056
-2	-4	-3	200	230
-2	-4	-2	688	666
-2	-4	-1	2111	2086
-2	-4	0	1482	1474
-2	-4	1	247	263
-2	-4	2	1100	1060
-2	-4	3	642	662
-2	-4	4	1097	1080
-2	-4	5	2132	2085
-2	-4	6	1114	1096
-2	-4	7	208	183
-2	-4	8	1018	1016
-2	-4	9	619	618
-2	-4	10	815	821
-2	-4	11	1067	1116
-2	-4	12	591	644
-2	-4	13	162	192
-3	-4	-9	438	473
-3	-4	-8	280	308
-3	-4	-7	732	699
-3	-4	-6	81	90 L
-3	-4	-5	80	117 L
-3	-4	-4	140	138
-3	-4	-3	809	807
-3	-4	-2	439	440
-3	-4	-1	1221	1198
-3	-4	0	131	97
-3	-4	1	302	292
-3	-4	2	201	218
-3	-4	3	585	604
-3	-4	4	232	227
-3	-4	5	1270	1244
-3	-4	6	79	99 L
-3	-4	7	504	501
-3	-4	8	80	113 L
-3	-4	9	80	104 L
-3	-4	10	188	193
-3	-4	11	726	749
-3	-4	12	83	79 L
-3	-4	13	405	454
-4	-4	-8	437	438
-4	-4	-7	958	947
-4	-4	-6	669	679
-4	-4	-5	695	681
-4	-4	-4	814	812
-4	-4	-3	139	143
-4	-4	-2	640	618
-4	-4	-1	1549	1542
-4	-4	0	1013	1042
-4	-4	1	261	267
-4	-4	2	1074	1103
-4	-4	3	74	106 L
-4	-4	4	839	805
-4	-4	5	1722	1676
-4	-4	6	1079	1061
-4	-4	7	201	153
-4	-4	8	909	860
-4	-4	9	161	239
-4	-4	10	666	677
-4	-4	11	1271	1265
-4	-4	12	602	620
-5	-4	-6	86	84 L
-5	-4	-5	354	363
-5	-4	-4	218	199
-5	-4	-3	590	569
-5	-4	-2	222	214
-5	-4	-1	734	748
-5	-4	0	76	109 L
-5	-4	1	239	202
-5	-4	2	77	107 L
-5	-4	3	585	572
-5	-4	4	230	215
-5	-4	5	829	826
-5	-4	6	81	90 L
-5	-4	7	82	90 L
-5	-4	8	82	110 L
-5	-4	9	330	302
-5	-4	10	83	95 L
-5	-4	11	742	755
-5	-4	12	84	77 L
-6	-4	-5	606	602
-6	-4	-4	622	623
-6	-4	-3	179	180
-6	-4	-2	493	484
-6	-4	-1	820	816
-6	-4	0	661	679
-6	-4	1	638	634
-6	-4	2	708	726
-6	-4	3	215	229
-6	-4	4	435	429
-6	-4	5	1172	1158
-6	-4	6	671	630
-6	-4	7	469	474
-6	-4	8	655	628
-6	-4	9	161	152
-6	-4	10	520	482
-6	-4	11	993	988
-7	-4	-2	146	106
-7	-4	-1	440	432
-7	-4	0	82	90 L
-7	-4	1	499	485
-7	-4	2	118	155
-7	-4	3	467	458
-7	-4	4	157	83
-7	-4	5	645	634
-7	-4	6	84	83 L
-7	-4	7	274	273
-7	-4	8	86	88 L
-7	-4	9	313	310
-8	-4	3	200	186
-8	-4	4	375	325
-8	-4	5	623	569
7	-5	-4	83	95 L
7	-5	-3	125	133
7	-5	-2	390	381
7	-5	-1	82	88 L
7	-5	0	500	502
7	-5	1	83	110 L
6	-5	-7	347	335
6	-5	-6	992	1009
6	-5	-5	361	365
6	-5	-4	578	613
6	-5	-3	356	364
6	-5	-2	78	83 L
6	-5	-1	414	408
6	-5	0	1102	1148
6	-5	1	385	395
6	-5	2	381	370
6	-5	3	317	303
6	-5	4	85	82 L
5	-5	-9	206	235
5	-5	-8	547	518
5	-5	-7	259	246
5	-5	-6	461	442
5	-5	-5	183	232
5	-5	-4	362	382

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
5	-5	-3	275	303
5	-5	-2	571	585
5	-5	-1	312	309
5	-5	0	709	714
5	-5	1	264	303
5	-5	2	79	99 L
5	-5	3	267	248
5	-5	4	469	424
5	-5	5	312	276
5	-5	6	697	692
5	-5	7	159	163
4	-5	-10	809	807
4	-5	-9	188	240
4	-5	-8	269	297
4	-5	-7	280	241
4	-5	-6	766	788
4	-5	-5	260	258
4	-5	-4	947	943
4	-5	-3	381	407
4	-5	-2	467	513
4	-5	-1	375	371
4	-5	0	1068	1094
4	-5	1	368	412
4	-5	2	656	651
4	-5	3	291	270
4	-5	4	244	265
4	-5	5	362	336
4	-5	6	1045	984
4	-5	7	250	239
4	-5	8	343	305
3	-5	-10	753	749
3	-5	-9	342	359
3	-5	-8	514	469
3	-5	-7	500	463
3	-5	-6	437	402
3	-5	-5	502	479
3	-5	-4	891	821
3	-5	-3	444	427
3	-5	-2	638	636
3	-5	-1	584	588
3	-5	0	777	765
3	-5	1	649	644
3	-5	2	564	520
3	-5	3	346	322
3	-5	4	621	561
3	-5	5	499	439
3	-5	6	834	770
3	-5	7	310	294
3	-5	8	198	183
3	-5	9	177	180
3	-5	10	419	409
2	-5	-10	857	875
2	-5	-9	222	236
2	-5	-8	333	336
2	-5	-7	193	207
2	-5	-6	361	392
2	-5	-5	237	236
2	-5	-4	1298	1231
2	-5	-3	221	235
2	-5	-2	401	405
2	-5	-1	444	442
2	-5	0	933	948
2	-5	1	191	192
2	-5	2	1480	1403
2	-5	3	258	265
2	-5	4	286	266
2	-5	5	556	500
2	-5	6	1047	980
2	-5	7	324	296
2	-5	8	709	696
2	-5	9	224	221
2	-5	10	214	231
2	-5	11	345	338
1	-5	-10	941	932
1	-5	-9	324	343
1	-5	-8	346	356
1	-5	-7	604	600
1	-5	-6	83	96 L
1	-5	-5	600	596
1	-5	-4	1245	1179
1	-5	-3	264	296
1	-5	-2	670	623
1	-5	-1	654	634
1	-5	0	369	372
1	-5	1	616	594
1	-5	2	1288	1136
1	-5	3	545	503
1	-5	4	657	611
1	-5	5	487	436
1	-5	6	707	699
1	-5	7	554	573
1	-5	8	643	620
1	-5	11	389	395
0	-5	-10	911	905
0	-5	-9	93	102 L
0	-5	-8	86	123 L
0	-5	-7	191	215
0	-5	-6	182	182
0	-5	-5	92	98 L
0	-5	-4	1378	1303
0	-5	-3	80	107 L
0	-5	-2	399	394
0	-5	-1	292	323
0	-5	0	395	376
0	-5	1	193	149
0	-5	2	1229	1349
0	-5	3	114	123
0	-5	4	549	593
0	-5	5	340	375
0	-5	6	514	509
0	-5	7	314	321
0	-5	8	901	882
0	-5	9	84	130 L
0	-5	10	345	386
0	-5	11	190	246
0	-5	12	519	529
-1	-5	-10	984	994
-1	-5	-9	449	425
-1	-5	-8	172	161
-1	-5	-7	633	626
-1	-5	-6	85	99 L
-1	-5	-5	723	703
-1	-5	-4	1523	1481
-1	-5	-3	576	557
-1	-5	-2	74	133 L
-1	-5	-1	830	777
-1	-5	0	71	102 L
-1	-5	1	1166	1118
-1	-5	2	1525	1511
-1	-5	3	643	732
-1	-5	4	156	206
-1	-5	5	846	899
-1	-5	6	444	469
-1	-5	7	835	849
-1	-5	8	1004	1055
-1	-5	9	501	520
-1	-5	10	258	255
-1	-5	11	593	590

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-1	-5	12	494	542
-2	-5	-9	88	94 L
-2	-5	-8	149	116
-2	-5	-7	85	86 L
-2	-5	-6	379	370
-2	-5	-5	164	153
-2	-5	-4	1056	1028
-2	-5	-3	173	177
-2	-5	-2	394	377
-2	-5	-1	72	95 L
-2	-5	0	369	338
-2	-5	1	73	116 L
-2	-5	2	1373	1364
-2	-5	3	368	374
-2	-5	4	531	544
-2	-5	5	136	166
-2	-5	6	116	146
-2	-5	7	150	137
-2	-5	8	1059	1078
-2	-5	9	151	143
-2	-5	10	289	297
-2	-5	11	166	175
-2	-5	12	227	277
-3	-5	-8	515	516
-3	-5	-7	696	670
-3	-5	-6	231	225
-3	-5	-5	886	857
-3	-5	-4	1364	1311
-3	-5	-3	659	620
-3	-5	-2	356	331
-3	-5	-1	896	887
-3	-5	0	74	140 L
-3	-5	1	1046	1031
-3	-5	2	1355	1328
-3	-5	3	409	472
-3	-5	4	114	165
-3	-5	5	625	670
-3	-5	6	185	258
-3	-5	7	654	718
-3	-5	8	933	1056
-3	-5	9	361	404
-3	-5	10	77	95 L
-3	-5	11	445	514
-3	-5	12	248	293
-4	-5	-7	83	105 L
-4	-5	-6	428	471
-4	-5	-5	166	156
-4	-5	-4	747	808
-4	-5	-3	114	86
-4	-5	-2	144	144
-4	-5	-1	72	116 L
-4	-5	0	347	379
-4	-5	1	140	166
-4	-5	2	944	1030
-4	-5	3	166	187
-4	-5	4	73	91 L
-4	-5	5	73	92 L
-4	-5	6	283	343
-4	-5	7	151	182
-4	-5	8	813	905
-4	-5	9	160	165
-4	-5	10	78	156 L
-4	-5	11	79	122 L
-4	-5	12	118	106
-5	-5	-5	677	714
-5	-5	-4	822	930
-5	-5	-3	455	478
-5	-5	-2	647	696
-5	-5	-1	531	566
-5	-5	0	76	119 L
-5	-5	1	874	947
-5	-5	2	1102	1177
-5	-5	3	479	496
-5	-5	4	462	500
-5	-5	5	567	615
-5	-5	6	78	98 L
-5	-5	7	887	906
-5	-5	8	994	1043
-5	-5	9	486	499
-5	-5	10	167	161
-5	-5	11	494	544
-6	-5	-3	80	118 L
-6	-5	-2	325	336
-6	-5	-1	137	146
-6	-5	0	520	546
-6	-5	1	76	90 L
-6	-5	2	522	551
-6	-5	3	190	202
-6	-5	4	79	114 L
-6	-5	5	180	165
-6	-5	6	508	503
-6	-5	7	82	101 L
-6	-5	8	514	522
-6	-5	9	274	258
-6	-5	10	83	113 L
-7	-5	0	81	97 L
-7	-5	3	678	673
-7	-5	4	688	669
-7	-5	5	507	489
-7	-5	6	83	76 L
-7	-5	7	838	785
6	-6	-5	572	613
6	-6	-4	193	213
6	-6	-3	343	367
6	-6	-2	135	138
6	-6	-1	169	150
6	-6	0	84	74 L
6	-6	1	473	493
6	-6	2	207	181
5	-6	-7	790	771
5	-6	-6	344	351
5	-6	-5	84	124 L
5	-6	-4	741	761
5	-6	-3	1083	1155
5	-6	-2	503	536
5	-6	-1	650	683
5	-6	0	407	403
5	-6	1	294	300
5	-6	2	716	722
5	-6	3	1240	1234
5	-6	4	367	352
5	-6	5	464	432
4	-6	-8	88	80 L
4	-6	-7	158	169
4	-6	-6	238	229
4	-6	-5	862	861
4	-6	-4	143	172
4	-6	-3	248	244
4	-6	-2	121	123
4	-6	-1	76	80 L
4	-6	0	251	250
4	-6	1	734	744
4	-6	2	386	377
4	-6	3	351	355
4	-6	4	170	172
4	-6	5	84	117 L
4	-6	6	129	83
4	-6	7	473	446
3	-6	-9	661	662
3	-6	-8	694	668
3	-6	-7	1267	1217
3	-6	-6	162	163
3	-6	-5	127	124
3	-6	-4	787	752

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
3	-6	-3	1110	1133
3	-6	-2	670	680
3	-6	-1	1090	1123
3	-6	0	273	268
3	-6	1	115	114
3	-6	2	920	895
3	-6	3	1310	1242
3	-6	4	568	540
3	-6	5	816	746
3	-6	6	533	488
3	-6	7	131	114
3	-6	8	693	696
3	-6	9	1002	987
2	-6	-9	87	156 L
2	-6	-8	232	220
2	-6	-7	489	484
2	-6	-6	309	276
2	-6	-5	852	836
2	-6	-4	278	283
2	-6	-3	146	137
2	-6	-2	74	105 L
2	-6	-1	295	292
2	-6	0	338	333
2	-6	1	1017	1008
2	-6	2	375	393
2	-6	3	262	254
2	-6	4	82	88 L
2	-6	5	128	106
2	-6	6	263	267
2	-6	7	725	700
2	-6	8	337	337
2	-6	9	290	319
2	-6	10	85	89 L
1	-6	-9	389	416
1	-6	-8	722	729
1	-6	-7	1366	1394
1	-6	-6	279	309
1	-6	-5	247	222
1	-6	-4	796	767
1	-6	-3	835	790
1	-6	-2	1017	1016
1	-6	-1	1451	1483
1	-6	0	430	399
1	-6	1	253	221
1	-6	2	976	867
1	-6	3	1279	1174
1	-6	4	838	827
1	-6	5	1259	1267
1	-6	6	292	299
1	-6	7	178	220
1	-6	8	830	851
1	-6	9	1006	1089
1	-6	10	370	402
0	-6	-9	325	366
0	-6	-8	322	304
0	-6	-7	512	498
0	-6	-6	209	239
0	-6	-5	651	671
0	-6	-4	83	101 L
0	-6	-3	432	433
0	-6	-2	344	383
0	-6	-1	521	527
0	-6	0	486	492
0	-6	1	1289	1165
0	-6	2	167	164
0	-6	3	164	179
0	-6	4	180	213
0	-6	5	347	386
0	-6	6	439	518
0	-6	7	788	879
0	-6	8	299	294
0	-6	9	160	186
0	-6	10	82	85 L
0	-6	11	191	158
-1	-6	-8	794	793
-1	-6	-7	1309	1333
-1	-6	-6	375	395
-1	-6	-5	587	582
-1	-6	-4	678	661
-1	-6	-3	536	540
-1	-6	-2	1083	1078
-1	-6	-1	1859	1845
-1	-6	0	365	266
-1	-6	1	373	374
-1	-6	2	768	760
-1	-6	3	906	980
-1	-6	4	914	929
-1	-6	5	1393	1378
-1	-6	6	172	208
-1	-6	7	127	141
-1	-6	8	722	800
-1	-6	9	779	852
-1	-6	10	568	598
-1	-6	11	743	820
-2	-6	-8	305	324
-2	-6	-7	530	502
-2	-6	-6	84	97 L
-2	-6	-5	254	274
-2	-6	-4	79	109 L
-2	-6	-3	519	527
-2	-6	-2	476	476
-2	-6	-1	806	790
-2	-6	0	263	231
-2	-6	1	557	556
-2	-6	2	76	96 L
-2	-6	3	290	296
-2	-6	4	399	437
-2	-6	5	515	546
-2	-6	6	292	298
-2	-6	7	574	621
-2	-6	8	232	231
-2	-6	9	83	153 L
-2	-6	10	261	281
-2	-6	11	262	316
-3	-6	-7	956	963
-3	-6	-6	279	294
-3	-6	-5	616	595
-3	-6	-4	290	303
-3	-6	-3	237	230
-3	-6	-2	1010	964
-3	-6	-1	1391	1369
-3	-6	0	277	294
-3	-6	1	509	487
-3	-6	2	519	487
-3	-6	3	400	381
-3	-6	4	1023	1014
-3	-6	5	1367	1368
-3	-6	6	168	180
-3	-6	7	262	231
-3	-6	8	487	505
-3	-6	9	482	500
-3	-6	10	639	678
-3	-6	11	912	1004
-4	-6	-5	177	204
-4	-6	-4	81	94 L
-4	-6	-3	521	520
-4	-6	-2	519	512
-4	-6	-1	509	511
-4	-6	0	76	86 L
-4	-6	1	76	104 L
-4	-6	2	129	124
-4	-6	3	532	564
-4	-6	4	548	531
-4	-6	5	540	535

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-4	-6	6	84	150 L
-4	-6	7	372	378
-4	-6	8	121	97
-4	-6	9	216	232
-4	-6	10	347	328
-4	-6	11	365	392
-5	-6	-4	207	204
-5	-6	-3	82	82 L
-5	-6	-2	741	709
-5	-6	-1	991	997
-5	-6	0	411	422
-5	-6	1	707	678
-5	-6	2	278	290
-5	-6	3	231	175
-5	-6	4	945	805
-5	-6	5	1375	1196
-5	-6	6	379	314
-5	-6	7	520	445
-5	-6	8	326	275
-5	-6	9	313	262
-5	-6	10	720	657
-6	-6	-1	304	262
-6	-6	0	128	137 L
-6	-6	1	221	218
-6	-6	2	127	139 L
-6	-6	3	419	366
-6	-6	4	549	490
-6	-6	5	542	448
-6	-6	6	172	80 L
-6	-6	7	129	84 L
-6	-6	8	132	91 L
5	-7	-4	352	350
5	-7	-3	124	107 L
5	-7	-2	264	254
5	-7	-1	693	718
5	-7	0	638	632
5	-7	1	126	205 L
5	-7	2	223	219
5	-7	3	265	220
4	-7	-6	411	480
4	-7	-5	229	166
4	-7	-4	468	471
4	-7	-3	126	177 L
4	-7	-2	281	301
4	-7	-1	584	575
4	-7	0	601	604
4	-7	1	119	78 L
4	-7	2	332	263
4	-7	3	128	136 L
4	-7	4	235	203
4	-7	5	552	475
3	-7	-7	572	532
3	-7	-6	395	320
3	-7	-5	405	423
3	-7	-4	491	526
3	-7	-3	118	82 L
3	-7	-2	296	347
3	-7	-1	740	705
3	-7	0	472	486
3	-7	1	314	300
3	-7	2	420	413
3	-7	3	122	79 L
3	-7	4	292	278
3	-7	5	752	691
3	-7	6	513	515
3	-7	7	204	156
2	-7	-7	401	461
2	-7	-6	364	431
2	-7	-5	435	480
2	-7	-4	728	809
2	-7	-3	123	195 L
2	-7	-2	168	93
2	-7	-1	572	537
2	-7	0	654	668
2	-7	1	357	339
2	-7	2	886	803
2	-7	3	231	262
2	-7	4	245	186
2	-7	5	649	606
2	-7	6	701	677
2	-7	7	129	176 L
2	-7	8	434	434
1	-7	-7	353	371
1	-7	-6	124	78 L
1	-7	-5	391	501
1	-7	-4	434	599
1	-7	-3	179	169
1	-7	-2	211	351
1	-7	-1	500	613
1	-7	0	267	216
1	-7	1	463	419
1	-7	2	618	582
1	-7	3	271	266
1	-7	4	442	490
1	-7	5	616	702
1	-7	6	258	349
1	-7	7	128	250 L
1	-7	8	189	280
1	-7	9	124	154 L
0	-7	-7	222	330
0	-7	-6	222	298
0	-7	-5	502	669
0	-7	-4	806	1115
0	-7	-3	122	104 L
0	-7	-2	119	178 L
0	-7	-1	421	557
0	-7	0	452	546
0	-7	1	824	731
0	-7	2	653	990
0	-7	3	120	96 L
0	-7	4	121	95 L
0	-7	5	458	639
0	-7	6	426	560
0	-7	7	273	390
0	-7	8	581	635
0	-7	9	128	143 L
0	-7	10	128	78 L
-1	-7	-7	134	104 L
-1	-7	-6	130	160 L
-1	-7	-5	461	531
-1	-7	-4	446	534
-1	-7	-3	122	220 L
-1	-7	-2	293	338
-1	-7	-1	371	368
-1	-7	0	114	79 L
-1	-7	1	812	671
-1	-7	2	580	569
-1	-7	3	128	284 L
-1	-7	4	129	385 L
-1	-7	5	371	563
-1	-7	6	125	89 L
-1	-7	7	388	472
-1	-7	8	433	463
-1	-7	9	251	285
-1	-7	10	228	289
-2	-7	-6	131	181 L
-2	-7	-5	748	838
-2	-7	-4	832	916
-2	-7	-3	116	93 L
-2	-7	-2	410	431
-2	-7	-1	483	470
-2	-7	0	454	390
-2	-7	1	985	905
-2	-7	2	1128	1063

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-2	-7	3	118	98 L	4	-8	-1	637	496	0	-8	4	512	819
-2	-7	4	389	381	4	-8	0	320	213	0	-8	5	395	586
-2	-7	5	516	552	4	-8	1	310	229	0	-8	6	141	75 L
-2	-7	6	421	514	4	-8	2	1170	960	0	-8	7	146	260 L
-2	-7	7	544	590	3	-8	-4	392	289	0	-8	8	798	908
-2	-7	8	812	888	3	-8	-3	220	139	-1	-8	-5	146	142 L
-2	-7	9	127	114 L	3	-8	-2	141	187 L	-1	-8	-4	211	112
-2	-7	10	132	118 L	3	-8	-1	142	169 L	-1	-8	-3	134	75 L
-3	-7	-5	471	532	3	-8	0	743	615	-1	-8	-2	347	394
-3	-7	-4	323	322	3	-8	1	350	319	-1	-8	-1	352	451
-3	-7	-3	125	172 L	3	-8	2	523	425	-1	-8	0	708	725
-3	-7	-2	236	221	3	-8	3	149	90 L	-1	-8	1	133	159 L
-3	-7	-1	119	107 L	3	-8	4	318	275	-1	-8	2	275	181
-3	-7	0	327	321	3	-8	5	153	69 L	-1	-8	3	142	87 L
-3	-7	1	644	541	2	-8	-5	314	249	-1	-8	4	146	271 L
-3	-7	2	573	528	2	-8	-4	949	960	-1	-8	5	203	337
-3	-7	3	261	268	2	-8	-3	535	567	-1	-8	6	402	633
-3	-7	4	193	257	2	-8	-2	906	876	-1	-8	7	143	167 L
-3	-7	5	227	195	2	-8	-1	883	768	-1	-8	8	241	277
-3	-7	6	207	201	2	-8	0	228	195	-2	-8	-4	303	408
-3	-7	7	506	436	2	-8	1	421	269	-2	-8	-3	269	277
-3	-7	8	425	434	2	-8	2	1355	1125	-2	-8	-2	984	1052
-3	-7	9	249	318	2	-8	3	812	686	-2	-8	-1	679	716
-3	-7	10	258	264	2	-8	4	732	600	-2	-8	0	131	91 L
-4	-7	-3	194	194	2	-8	5	656	543	-2	-8	1	396	334
-4	-7	-2	615	583	2	-8	6	154	206 L	-2	-8	2	701	664
-4	-7	-1	271	270	1	-8	-5	330	350	-2	-8	3	485	485
-4	-7	0	367	365	1	-8	-4	518	166	-2	-8	4	910	1090
-4	-7	1	1071	941	1	-8	-3	152	82 L	-2	-8	5	545	677
-4	-7	2	1156	994	1	-8	-2	144	190 L	-2	-8	6	141	110 L
-4	-7	3	127	200 L	1	-8	-1	220	265	-2	-8	7	285	270
-4	-7	4	595	512	1	-8	0	869	730	-2	-8	8	607	761
-4	-7	5	416	391	1	-8	1	399	320	-3	-8	-2	375	379
-4	-7	6	541	460	1	-8	2	445	386	-3	-8	-1	230	287
-4	-7	7	963	893	1	-8	3	251	187	-3	-8	0	480	430
-4	-7	8	912	849	1	-8	4	146	75 L	-3	-8	1	745	124 E
-4	-7	9	128	97 L	1	-8	5	146	213 L	-3	-8	2	279	147
-5	-7	-1	188	264	1	-8	6	619	656	-3	-8	3	140	146 L
-5	-7	0	389	351	1	-8	7	144	117 L	-3	-8	4	449	452
-5	-7	1	446	402	0	-8	-5	153	226 L	-3	-8	5	248	273
-5	-7	2	264	271	0	-8	-4	522	656	-3	-8	6	493	570
-5	-7	3	127	198 L	0	-8	-3	222	375	-3	-8	7	142	84 L
-5	-7	4	126	133 L	0	-8	-2	755	1046	-3	-8	8	142	110 L
-5	-7	5	128	76 L	0	-8	-1	461	676	-4	-8	0	252	228
-5	-7	6	316	313	0	-8	0	137	86 L	-4	-8	1	303	305
-5	-7	7	564	500	0	-8	1	233	295	-4	-8	2	336	280
-5	-7	8	298	263	0	-8	2	806	954	-4	-8	3	219	192
4	-8	-2	516	482	0	-8	3	312	547	-4	-8	4	1043	1031

h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$	h	k	l	$10F_o$	$10F_c$
-4	-8	5	602	556	0	-9	0	264	140	-1	-9	2	374	304
-4	-8	6	143	87 L	0	-9	1	371	355	-1	-9	3	153	90 L
1	-9	-1	616	622	0	-9	2	158	155 L	-1	-9	4	158	287 L
1	-9	0	348	274	0	-9	3	300	458	-1	-9	5	436	566
1	-9	1	688	612	0	-9	4	150	98 L	-2	-9	1	557	445
1	-9	2	302	321	0	-9	5	155	373 L	-2	-9	2	227	162
1	-9	3	155	162 L	-1	-9	-1	489	488	-2	-9	3	554	497
1	-9	4	237	210	-1	-9	0	378	269	-2	-9	4	152	199 L
0	-9	-1	142	234 L	-1	-9	1	1044	777					

10. Literaturverzeichnis

(1) H. Clees
Dissertation, Rheinisch-westfälische Technische Hochschule Aachen, 1964

(2) G. N. Kolyushenkova
Russ. J. Inorg. Chem. 9, 886 (1964)

(3) A. Berg
C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Paris 128, 673 (1899)

(4) P. Ray, S. N. Ray
J. Ind. Chem. Soc. 3, 110 (1926)

(5) P. R. Ray, H. Saha
Z. anorg. u. allg. Chem. 208, 100 (1932)

(6) P. R. Ray, H. Saha
Z. anorg. u. allg. Chem. 217, 376 (1934)

(7) M. I. Konarev, A. S. Solovkin
J. Gen. Chem. 24, 1279 (1954) (T.p. 1263)

(8) M. I. Konarev, A. S. Solovkin
J. Gen. Chem. 24, 1901 (1954) (T.p. 1836)

(9) R. Frydrych
Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin, 1969

(10) K. Wruck
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1970

(11) R. Frydrych
Privatmitteilung, noch nicht veröffentlicht

(12) F. Schellhaas
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1973

(13) F. Schellhaas, H. Hartl, R. Frydrych
Acta Cryst. B28, 2834 (1972)

(14) R. W. Stoughton, A. J. Frey, J. E. Barney
J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 286 (1961)

(15) S. H. Yü, C. A. Beevers
Z. Krist. A95, 426 (1936)

(16) D. Weigel
Bull. Soc. Chim. France 10, 2087 (1963)

(17) H. Flack
Acta Cryst. B29, 656 (1973)

(18) R. Frydrych
Chem. Ber. 100, 1340 (1967)

(19) Handbuch des Chemikers Bd III
VEB Verlag Technik Berlin (1959)

(20) D. Benson, L. H. Sutcliffe, J. Walkley
J. Am. Chem. Soc. 81, 4488 (1959)

(21) W. A. Mosher, C. L. Kehr
J. Am. Chem. Soc. 75, 3172 (1953)

(22) M. S. Kharasch, H. N. Friedländer, W. H. Urry
J. Org. Chem. 16, 533 (1951)

(23) V. Franzen, R. Edens
Angew. Chem. 73, 579 (1961)

(24) H. Bärnighausen, unveröffentlicht

(25) S. Zloczysti
Programm BRAGG, zur Berechnung von Beugungswinkeln (unveröfftl.)

(26) X-RAY 67, Program System for X-RAY Crystallography,
Comp. Science Center, University of Maryland, 1967

(27) W. Biltz
Raumchemie der festen Stoffe, Akademische Verlagsgesellschaft,
Leipzig, 1934

(28) J. A. Ibers
Acta Cryst. 9, 225 (1956)

(29) H. Berman, C. W. Wolfe
Amer. Min. 25, 505 (1940)

(30) G. Ruban
Programm AED 8, zur Erstellung eines Eingabelochstreifens, unveröfftl.

(31) W. Dreissig
Programm AEDALS, zur Verarbeitung des Ausgabelochstreifens
unveröffentlicht

(32) M. J. Buerger
Crystal-structure Analysis, Wiley, New York, 1967

(33) H. T. Evans, M. G. Ekstein
Acta Cryst. 5, 540 (1952)

(34) D. R. Fitzwater
Acta Cryst. 14, 521 (1961)

(35) C. W. Burnham
Amer. Min. 51, 159 (1966)

(36) W. Dreissig
Programm ABSCOR, zur Absorptionskorrektur, unveröffentlicht

(37) X-RAY 72, Program System for X-RAY Crystallography,
Comp. Science Center, University of Maryland, 1972

(38) International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press,
Birmingham, 1962

10. Literaturverzeichnis

(1) H. Clees
Dissertation, Rheinisch-westfälische Technische Hochschule Aachen, 1964

(2) G. N. Kolyushenkova
Russ. J. Inorg. Chem. 9, 886 (1964)

(3) A. Berg
C. R. hebd. Séances Acad. Sci., Paris 128, 673 (1899)

(4) P. Ray, S. N. Ray
J. Ind. Chem. Soc. 3, 110 (1926)

(5) P. R. Ray, H. Saha
Z. anorg. u. allg. Chem. 208, 100 (1932)

(6) P. R. Ray, H. Saha
Z. anorg. u. allg. Chem. 217, 376 (1934)

(7) M. I. Konarev, A. S. Solovkin
J. Gen. Chem. 24, 1279 (1954) (T.p. 1263)

(8) M. I. Konarev, A. S. Solovkin
J. Gen. Chem. 24, 1901 (1954) (T.p. 1836)

(9) R. Frydrych
Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin, 1969

(10) K. Wruck
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1970

(11) R. Frydrych
Privatmitteilung, noch nicht veröffentlicht

(12) F. Schellhaas
Dissertation, Freie Universität Berlin, 1973

(13) F. Schellhaas, H. Hartl, R. Frydrych
Acta Cryst. B28, 2834 (1972)

(14) R. W. Stoughton, A. J. Frey, J. E. Barney
J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 286 (1961)

(15) S. H. Yü, C. A. Beevers
Z. Krist. A95, 426 (1936)

(16) D. Weigel
Bull. Soc. Chim. France 10, 2087 (1963)

(17) H. Flack
Acta Cryst. B29, 656 (1973)

(18) R. Frydrych
Chem. Ber. 100, 1340 (1967)

(19) Handbuch des Chemikers Bd III
VEB Verlag Technik Berlin (1959)

(20) D. Benson, L. H. Sutcliffe, J. Walkley
J. Am. Chem. Soc. 81, 4488 (1959)

(21) W. A. Mosher, C. L. Kehr
J. Am. Chem. Soc. 75, 3172 (1953)

(22) M. S. Kharasch, H. N. Friedländer, W. H. Urry
J. Org. Chem. 16, 533 (1951)

(23) V. Franzen, R. Edens
Angew. Chem. 73, 579 (1961)

(24) H. Bärnighausen, unveröffentlicht

(25) S. Zloczysti
Programm BRAGG, zur Berechnung von Beugungswinkeln (unveröfftl.)

(26) X-RAY 67, Program System for X-RAY Crystallography,
Comp. Science Center, University of Maryland, 1967

(27) W. Biltz
Raumchemie der festen Stoffe, Akademische Verlagsgesellschaft,
Leipzig, 1934

(28) J. A. Ibers
Acta Cryst. 9, 225 (1956)

(29) H. Berman, C. W. Wolfe
Amer. Min. 25, 505 (1940)

(30) G. Ruban
Programm AED 8, zur Erstellung eines Eingabelochstreifens, unveröfftl.

(31) W. Dreissig
Programm AEDALS, zur Verarbeitung des Ausgabelochstreifens
unveröffentlicht

(32) M. J. Buerger
Crystal-structure Analysis, Wiley, New York, 1967

(33) H. T. Evans, M. G. Ekstein
Acta Cryst. 5, 540 (1952)

(34) D. R. Fitzwater
Acta Cryst. 14, 521 (1961)

(35) C. W. Burnham
Amer. Min. 51, 159 (1966)

(36) W. Dreissig
Programm ABSCOR, zur Absorptionskorrektur, unveröffentlicht

(37) X-RAY 72, Program System for X-RAY Crystallography,
Comp. Science Center, University of Maryland, 1972

(38) International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press,
Birmingham, 1962

(39) D. T. Cromer, J. T. Waber
Acta Cryst. 18, 104 (1965)

(40) C. H. Dauben, D. H. Templeton
Acta Cryst. 8, 841 (1955)

(41) D. W. J. Cruickshank
Acta Cryst. 9, 747 (1956)

(42) W. C. Hamilton
Acta Cryst. 18, 502 (1965)

(43) G. Gottschalk
Einführung in die Grundlagen der chemischen Materialprüfung,
S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1966

(44) C. K. Johnson
Program ORTEP, Oak Ridge National Labratory,
Oak Ridge, Tennessee, 1965

(45) C. Rocchiccioli
Compte Rendu 60, 250.2, 1232 (1960)

(46) W. E. Dasent, T. C. Waddington
J. Chem. Soc. 2429 (1960)

(47) J. Deabriges
Bull. Soc. Chim. 4005 (1968)

(48) R. D. Gillard, G. Wilkinson
J. Chem. Soc. 1640 (1964)

(49) I. Pernoll, unveröffentlicht

(50) H. Siebert
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chem.,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966

(51) I. Nagakawa, T. Shimanovchi
Spektrochim. Acta 20, 429 (1964)

(52) C. Duval, J. Lecomte
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 523 (1960)

(53) D. T. Cromer, A. C. Larson
Acta Cryst. 9, 1015 (1956)

(54) A. C. Larson, D. T. Cromer
Acta Cryst. 14, 128 (1961)

(55) M. T. Rogers, L. Helmholz
J. Am. Chem. Soc. 63, 278 (1941)

(56) H. Levy
Privatmitteilung an J. A. Ibers (28)

(57) M. Maltese, W. J. Orville-Thomas
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2533 (1967)

(58) B. Morosin, J. G. Bergman, G. R. Crane
Acta Cryst. B29, 1067 (1973)

(59) W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy
Program ORFEE, Fortran Crystallographic Function and Error Program, ORNL-TM-306, Oak Ridge, Tennessee, 1964

(60) F. Hein
Chemie der Komplexverbindungen, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1971

(61) W. H. Baur
Acta Cryst. B17, 863 (1964)

(62) B. Ribar et al.
Acta Cryst. B23, 1113 (1968)

(63) P. Callezot, D. Weigel, M. Prettre
Acta Cryst. B22, 699 (1967)

(64) J. Fisher, R. Weiss
Acta Cryst. B29, 1955 (1973)

(65) G. Ferraris, M. Franchini-Angela
Acta Cryst. B29, 286 (1973)

(66) F. Bigoli et al.
Acta Cryst. B26, 1075 (1970)

(67) A. Braibanti, A. Tiripicchio, F. Bigoli
Acta Cryst. B25, 354 (1969)

(68) K. Selte, A. Kjekshus
Acta Chem. Scand. 24, 1912 (1970)

(69) H. Siebert
Z. anorg. allg. Chem. 304, 266 (1960)

Lebenslauf

Am 14. Mai 1943 wurde ich, Stefan Zloczysti, als Sohn des Kaufmanns Alfred Zloczysti und seiner Ehefrau Ursula, geb. Draak, in Breslau geboren.

Meine Grundschulzeit begann im Herbst 1949 in Sondershausen/Thüringen und wurde im Frühjahr 1956 an der Conrad-Schule in Berlin-Wannsee beendet. Danach wechselte ich auf die Malwida von Meysenbug-Schule in Berlin-Nikolassee (neusprachliches Gymnasium), wo ich im Frühjahr 1963 mein Abitur bestand. Im folgenden Sommersemester begann ich mit dem Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin. Die wichtigsten Studienabschnitte seien im folgenden genannt: Vordiplom im Sommersemester 66, Diplomprüfung im Wintersemester 1969/70, Diplomarbeit im Sommer 1970.

Seit Oktober 1970 arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Frydrych, der auch mein Diplomvater war. Im Herbst 1970 erhielt ich eine Anstellung als wissenschaftlicher Assistent, zunächst als Teilzeit- später als beamteter Assistent und war in verschiedenen Lehrveranstaltungen des Instituts für Anorganische Chemie der FU Berlin eingesetzt.

Seit dem 11. August 1972 bin ich verheiratet, meine Frau, Maria Zloczysti, geb. Lipke, ist zur Zeit als Medizinalassistentin tätig.

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3 12 88 85 - 3 13 81 98